



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Προσομοίωση Ισορροπίας Φάσεων και
Ογκομετρικής Συμπεριφοράς Ρευστών
Υδρογονανθράκων
(Εφαρμογή στο Κοίτασμα Κατάκολου)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Φοιτητής : Αλέξανδρος Πατσούκης - Δήμου
Επιβλέπουσα Καθηγήτρια : Σοφία Σταματάκη

ΑΘΗΝΑ, 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

Προσομοίωση Ισορροπίας Φάσεων και Ογκομετρικής
Συμπεριφοράς Ρευστών Υδρογονανθράκων
(Εφαρμογή στο Κοίτασμα Κατάκολου)

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Αλέξανδρος Πατσούκης - Δήμου

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Σοφία Σταματάκη

Ιδιότητα : Καθηγήτρια ΕΜΠ

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις / /

Σοφία Σταματάκη, Καθηγήτρια ΕΜΠ, (Υπογραφή)

Γεώργιος Αποστολόπουλος, Αν. Καθηγητής ΕΜΠ, (Υπογραφή)

Κωνσταντίνος Μαγουλάς, Καθηγητής ΕΜΠ, (Υπογραφή)

Ευχαριστίες

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην καθηγήτρια μου κ. Σοφία Σταματάκη για την επίβλεψη και καθοδήγηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης οφείλω ένα ευχαριστώ στην κ. Ευαγγελία Κόφφα για την πολύτιμη βοήθεια της.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	12
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	16
1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΡΥΤ.....	18
1.1. Ισο-θερμοκρασιακή Εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (Constant Mass or Composition Expansion, CCE).....	20
1.2. Διαφορική Εκτόνωση (Differential Liberation, DLE)	21
1.3. Εκτόνωση υπό σταθερό όγκο (Constant Volume Depletion, CVD)	23
1.4. Πείραμα Διαχωρισμού (Separator test).....	25
2. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	27
2.1. Επιλογή καταστατικής εξίσωσης (Equation of State, EoS)	27
2.2. Κρίσιμες Ιδιότητες και Ακεντρικός Παράγοντας.....	31
2.3. Διαδικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης (Binary Interaction Parameters)	47
2.4. Συντελεστής Διόρθωσης Γραμμομοριακού Όγκου (Volume Shift Factor VSF).	71
3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΗΣΗΣ (REGRESSION ANALYSIS)	87
4. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΨΕΥΔΟΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ C₁₃₊ (PSEUDOCOMPONENT SPLITTING).....	97
4.1. Συντελεστής Διόρθωσης Γραμμομοριακού Όγκου (Volume Shift Factor, VSF).	107
5. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΡΗΣΗΣ (STRAIGHT PREDICTION) ΤΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (EOS) ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΚΑΤΟΠΙΝ ΤΟΥ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ C₁₃₊.....	114
6. ΙΞΩΔΕΣ (VISCOSITY).....	120
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	128
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	131

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1.1: Κελί PVT (PVT Cell) (Σταματάκη και Αυλωνίτης 2004).....	19
Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση πειράματος Ισοθερμοκρασιακής Εκτόνωσης Υπό Σταθερή Σύσταση για την περίπτωση πτητικού/μαύρου πετρελαίου (volatile/black oil) και αέριου συμπυκνώματος (gas condensate), αντίστοιχα (H.Whitson 2000).....	21
Εικόνα 1.3: Πείραμα Διαφορικής Εκτόνωσης (<i>Differential Liberation</i>) (Danesh 1998).....	23
Εικόνα 1.4: Πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερό όγκο (<i>CVD</i>) (H.Whitson 2000).....	24
Εικόνα 1.5: Πείραμα Διαχωρισμού (<i>Flash Separation</i>) (Danesh 1998).....	25

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 2.1: Σύσταση Πετρελαϊκού Μίγματος Κατάκολου	37
Πίνακας 2.2: Κρίσιμες Ιδιότητες του C_{13+} όπως υπολογίστηκαν από τις συσχετίσεις <i>Twu, Lee Kesler</i> και <i>Riazi - Daubert</i>	38
Πίνακας 2.3: Δυναμικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης από τη συσχέτιση <i>Prausnitz (1967)</i>	39
Πίνακας 2.4: Πρόρρηση Πίεσης Κορεσμού.....	41
Πίνακας 2.5: Παράμετροι συσχέτισης (<i>D.Tassios et al, 1994</i>)	50
Πίνακας 2.6: Δυναμικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης N_2 -Υδρογονανθράκων.....	50
Πίνακας 2.7: Παράμετροι συσχέτισης (<i>Kordas et al, 1993</i>).....	51
Πίνακας 2.8: Δυναμικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης CO_2 -Υδρογονανθράκων.....	52
Πίνακας 2.9: Δυναμικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}) H_2S - Υδρογονανθράκων.....	53
Πίνακας 2.10: Δυναμικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης (k_{ij}) CH_4 -Υδρογονανθράκων.....	54
Πίνακας 2.11: Δυναμικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης (k_{ij}) CH_4 - C_{13+}	55
Πίνακας 2.12: Δυναμικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης CH_4 - C_{13+}	57
Πίνακας 2.13: Τιμές Συντελεστή για διάφορες ενώσεις υδρογονανθράκων.	71
Πίνακας 2.14: Τιμές Συντελεστών d και e	72
Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα αναλύσεων παλινδρόμησης και μεταβολές παραμέτρων.	89
Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα διαχωρισμού του C_{13+} σε 3 ψευδοστατικά (<i>HYP01, HYP02, HYP03</i>).	100
Πίνακας 4.2: Δυναμικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}) N_2 – Ψευδοστατικών (<i>HYP01, HYP02, HYP03</i>).....	101

Πίνακας 4.3: Δυναμικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}) CO_2 – Ψευδοστατικών (HYP01,HYP02,HYP03).....	101
Πίνακας 4.4: Δυναμικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}) H_2S – Ψευδοστατικών (HYP01, HYP02, HYP03).....	102
Πίνακας 4.5: Δυναμικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}) CH_4 - Ψευδοστατικών (HYP01, HYP02, HYP03).....	102
Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα Συντελεστή γραμμομοριακού όγκου από τη σχέση του Jhaveri.	107
Πίνακας 2.14: Τιμές Παραμέτρων Συσχέτισης Jossi, Stiel and Thodos.....	121

Περιεχόμενα Σχημάτων

Σχήμα 2.1: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (Relative Volume) συναρτήσει της πίεσης.	40
Σχήμα 2.2: (CCE) Μεταβολή πυκνότητας του πετρελαίου (oil density) συναρτήσει της πίεσης	42
Σχήμα 2.3: (DLE) Συντελεστής μεταβολής όγκου πετρελαίου (B_o) συναρτήσει της πίεσης.	42
Σχήμα 2.4: (DLE) Μεταβολή του λόγου διαλελυμένου όγκου αερίου προς πετρέλαιο (R_s) συναρτήσει της πίεσης.	43
Σχήμα 2.5: (DLE) Συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (B_g) συναρτήσει της πίεσης.	44
Σχήμα 2.6: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας (Gas Compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης.....	45
Σχήμα 2.7: (DLE) Μεταβολή ειδικής πυκνότητας αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.	45
Σχήμα 2.8: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (oil density) συναρτήσει της πίεσης.	46
Σχήμα 2.9: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.	56
Σχήμα 2.10: Τιμές δυναμικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (k_{ij}) συναρτήσει του ακεντρικού παράγοντα (ω)(Kordas et al. (1995))	57
Σχήμα 2.11: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.	58
Σχήμα 2.12: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.	58
Σχήμα 2.13: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.	59
Σχήμα 2.14: (CCE) Μεταβολή της Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης... 60	

Σχήμα 2.15: (CCE) Μεταβολή της Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης...	60
Σχήμα 2.16: (CCE) Μεταβολή της Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης...	61
Σχήμα 2.17: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (Bo) συναρτήσει της πίεσης.	61
Σχήμα 2.18: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (Bo) συναρτήσει της πίεσης.	62
Σχήμα 2.19: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (Bo) συναρτήσει της πίεσης.	62
Σχήμα 2.20: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Όγκου Αερίου Προς Πετρέλαιο (Rs) συναρτήσει της πίεσης.	63
Σχήμα 2.21: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Όγκου Αερίου Προς Πετρέλαιο (Rs) συναρτήσει της πίεσης.	63
Σχήμα 2.22: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Όγκου Αερίου Προς Πετρέλαιο (Rs) συναρτήσει της πίεσης.	64
Σχήμα 2.23: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (Bg) συναρτήσει της πίεσης.	64
Σχήμα 2.24: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (Bg) συναρτήσει της πίεσης.	65
Σχήμα 2.25: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (Bg) συναρτήσει της πίεσης.	65
Σχήμα 2.26: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης	66
Σχήμα 2.27: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης	66
Σχήμα 2.28: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπιεστότητας αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης	67
Σχήμα 2.29: (DLE) Μεταβολή Ειδικού Βάρους Αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.	67
Σχήμα 2.30: (DLE) Μεταβολή Ειδικού Βάρους Αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.	68
Σχήμα 2.31: (DLE) Μεταβολή του ειδικού βάρους Αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.	68
Σχήμα 2.32: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.	69
Σχήμα 2.33: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.	69
Σχήμα 2.34: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.	70
Σχήμα 2.35: (CCE) Μεταβολή Σχετικού Όγκου Πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.	74
Σχήμα 2.36: (CCE) Μεταβολή Σχετικού Όγκου Πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.	74

Σχήμα 2.37: (CCE) Μεταβολή Σχετικού Όγκου Πετρελαίου (<i>relative volume</i>) συναρτήσει της πίεσης.	75
Σχήμα 2.38: (CCE) Μεταβολή πυκνότητας Πετρελαίου (<i>Oil Density</i>) συναρτήσει της πίεσης.	75
Σχήμα 2.39: (CCE) Μεταβολή πυκνότητας Πετρελαίου (<i>Oil Density</i>) συναρτήσει της πίεσης.	76
Σχήμα 2.40: (CCE) Μεταβολή πυκνότητας Πετρελαίου (<i>Oil Density</i>) συναρτήσει της πίεσης.	76
Σχήμα 2.41: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (<i>Bo</i>) συναρτήσει της πίεσης.	77
Σχήμα 2.42: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (<i>Bo</i>) συναρτήσει της πίεσης.	77
Σχήμα 2.43: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (<i>Bo</i>) συναρτήσει της πίεσης.	78
Σχήμα 2.44: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο (<i>Rs</i>) συναρτήσει της πίεσης.	78
Σχήμα 2.45: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο (<i>Rs</i>) συναρτήσει της πίεσης.	79
Σχήμα 2.46: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο (<i>Rs</i>) συναρτήσει της πίεσης.	79
Σχήμα 2.47: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (<i>Bg</i>) συναρτήσει της πίεσης.	80
Σχήμα 2.48: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (<i>Bg</i>) συναρτήσει της πίεσης.	80
Σχήμα 2.49: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (<i>Bg</i>) συναρτήσει της πίεσης.	81
Σχήμα 2.50: (DLE) Μεταβολή του Συντελεστή Συμπιεστότητας (<i>Gas Compressibility Factor Z</i>) συναρτήσει της πίεσης.	81
Σχήμα 2.51: (DLE) Μεταβολή του Συντελεστή Συμπιεστότητας (<i>Gas Compressibility Factor Z</i>) συναρτήσει της πίεσης.	82
Σχήμα 2.52: (DLE) Μεταβολή του Συντελεστή Συμπιεστότητας (<i>Gas Compressibility Factor Z</i>) συναρτήσει της πίεσης.	82
Σχήμα 2.53: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας Αερίου (<i>Gas SG</i>) συναρτήσει της πίεσης.	83
Σχήμα 2.54: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας Αερίου (<i>Gas SG</i>) συναρτήσει της πίεσης.	83
Σχήμα 2.55: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας του Αερίου (<i>Gas SG</i>) συναρτήσει της πίεσης.	84
Σχήμα 2.56: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (<i>Oil Density</i>) συναρτήσει της πίεσης.	84
Σχήμα 2.57: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (<i>Oil Density</i>) συναρτήσει της πίεσης.	85
Σχήμα 2.58: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (<i>Oil Density</i>) συναρτήσει της πίεσης.	85

Σχήμα 3.1: (CCE)Μεταβολή Σχετικού όγκου (<i>relative volume</i>) συναρτήσει της πίεσης.	91
Σχήμα 3.2: (CCE) Διάγραμμα μεταβολής της Πυκνότητας του Πετρελαίου συναρτήσει της πίεσης. 92	
Σχήμα 3.3: (DLE) Διάγραμμα μεταβολής του Συντελεστή Μεταβολής Όγκου πετρελαίου (<i>Bo</i>) συναρτήσει της πίεσης.	93
Σχήμα 3.4: (DLE) Διάγραμμα μεταβολής του λόγου διαλελυμένου όγκου αερίου προς πετρέλαιο (<i>Rs</i>) συναρτήσει της πίεσης.	93
Σχήμα 3.5: (DLE) Διάγραμμα Συντελεστή Μεταβολής Όγκου του Αερίου (<i>Bg</i>) συναρτήσει της πίεσης.	94
Σχήμα 3.6: (DLE) Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή συμπιεστότητας (<i>Gas compressibility factor Z</i>) συναρτήσει της πίεσης.	95
Σχήμα 3.7: (DLE) Διάγραμμα μεταβολής της ειδικής πυκνότητας Αερίου (<i>Gas SG</i>) σε σχέση με την πίεση βάσει του πειράματος Διαφορικής Εκτόνωσης (DLE)	95
Σχήμα 4.1: (CCE) Μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου (<i>relative volume</i>) συναρτήσει της πίεσης.	103
Σχήμα 4.2: (CCE) Μεταβολή της πυκνότητας πετρελαίου (<i>Oil Density</i>) συναρτήσει της πίεσης. ...	103
Σχήμα 4.3: (DLE) Συντελεστής μεταβολής όγκου πετρελαίου (<i>Bo</i>) συναρτήσει της πίεσης.	104
Σχήμα 4.4: (DLE) Μεταβολή λόγου διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (<i>Rs</i>) συναρτήσει της πίεσης.	104
Σχήμα 4.5: (DLE) Συντελεστής μεταβολής όγκου αερίου (<i>Bg</i>) συναρτήσει της πίεσης.	105
Σχήμα 4.6: (DLE)Μεταβολή του Συντελεστή Συμπιεστότητας (<i>Gas compressibility factor Z</i>) συναρτήσει της πίεσης.	105
Σχήμα 4.7: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου (<i>Gas SG</i>) συναρτήσει της πίεσης.	106
Σχήμα 4.8: (DLE) Μεταβολή της πυκνότητας πετρελαίου (<i>Oil Density</i>) συναρτήσει της πίεσης.	106
Σχήμα 4.9: (CCE) Μεταβολή Σχετικού Όγκου Πετρελαίου (<i>relative volume</i>) συναρτήσει της πίεσης	108
Σχήμα 4.10: (CCE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (<i>Oil Density</i>) συναρτήσει της πίεσης.	108
Σχήμα 4.11: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (<i>Bo</i>) συναρτήσει της πίεσης.	109
Σχήμα 4.12: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο (<i>Rs</i>) συναρτήσει της πίεσης.	110
Σχήμα 4.13: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (<i>Bg</i>) συναρτήσει της πίεσης.	110

Σχήμα 4.14: (DLE) Μεταβολή του Συντελεστή Συμπιεστότητας (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης.....	111
Σχήμα 4.15: (DLE) Μεταβολή της Ειδικής Πυκνότητας Αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.	112
Σχήμα 4.16: (DLE) Μεταβολή της πυκνότητας πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης...	112
Σχήμα 5.1: (CCE) Μεταβολή Σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.	114
Σχήμα 6.1: (CCE) Μεταβολή Ιξώδους πετρελαίου (Oil Viscosity) συναρτήσει της πίεσης.	125
Σχήμα 6.2: (DLE) Μεταβολή Ιξώδους Πετρελαίου (Oil Viscosity) συναρτήσει της πίεσης.....	126
Σχήμα 6.3: (DLE) Μεταβολή του Ιξώδους Αερίου (Gas Viscosity) συναρτήσει της πίεσης.	126

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στην προσομοίωση ισορροπίας φάσεων και ογκομετρικής συμπεριφοράς ρευστών υδρογονανθράκων αλλά και τη συμπεριφορά τους υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης όγκου και θερμοκρασίας. Συγκεκριμένα αναπτύσσεται ένα μοντέλο χαρακτηρισμού του πετρελαϊκού μίγματος του κοιτάσματος του Κατάκολου. Για την ανάπτυξη του χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από πειράματα που είχαν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν (1983) σε δείγματα που ελήφθησαν με υπόγεια δειγματοληψία (drill-stem tests) σε παλαιές γεωτρήσεις. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν διάφορες συσχετίσεις ενώ πραγματοποιήθηκε παράθεση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων σε διάφορα στάδια για την ικανοποιητικότερη πρόρρηση των πειραματικών δεδομένων.

Στο Κεφάλαιο 1 γίνεται παρουσίαση των πειραμάτων που πραγματοποιούνται σε εργαστηριακό επίπεδο και αποσκοπούν να προσομοιώσουν τα φυσικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα μέσα στον ταμιευτήρα κατά τη διαδικασία της παραγωγής και τα οποία κατά βάση διέπονται από τη μεταβολή της πίεσης. Τα πειράματα αναφέρονται εν συντομία ως ανάλυση PVT (Pressure-Volume-Temperature). Οι μετρήσεις/δεδομένα που λαμβάνονται από τα πειράματα αυτά, αποτελούν τα βασικά εργαλεία προκειμένου να πραγματοποιηθεί σε επόμενο στάδιο η προσομοίωση της συμπεριφοράς φάσεων των ρευστών του εκάστοτε κοιτάσματος με το βέλτιστο τρόπο.

Στο Κεφάλαιο 2 γίνεται παρουσίαση των καταστατικών εξισώσεων, οι οποίες αποτελούν αναλυτικές εκφράσεις που συνδέουν τις ογκομετρικές ιδιότητες ενός ρευστού. Ονομάζονται δε έτσι γιατί περιγράφουν πλήρως την κατάσταση ενός δεδομένου συστήματος υγρού, ατμού, στερεού ή μιγμάτων τους, καθαρών ρευστών ή μειγμάτων αυτών. Επιπλέον παρουσιάζονται συσχετίσεις για τον χαρακτηρισμό του ψευδοσυστατικού που εμπεριέχεται στη σύσταση του μίγματος υδρογονανθράκων του Κατάκολου που απαιτείται για την προσαρμογή της καταστατικής εξίσωσης. Στο ίδιο κεφάλαιο παρουσιάζονται συσχετίσεις για τον υπολογισμό των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (Binary Interaction Parameters) που ο ορθός υπολογισμός τους είναι απαραίτητος ειδικά σε περιπτώσεις που το μίγμα εμπεριέχει στη σύσταση του N_2 , H_2S και CO_2 , όπως συμβαίνει και με το μίγμα του ταμιευτήρα του Κατάκολου. Τέλος, στο ίδιο κεφάλαιο γίνεται παρουσίαση καθώς και χρήση συσχετίσεων του συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (Volume Shift Factor) που η χρήση του αποσκοπεί στην επιτυχή πρόρρηση των ιδιαίτερων ογκομετρικών ιδιοτήτων του πετρελαϊκού μίγματος.

Στο Κεφάλαιο 3 παρουσιάζεται και πραγματοποιείται η ανάλυση παλινδρόμησης (Regression Analysis) με σκοπό τη ρύθμιση της καταστατικής εξίσωσης και επιτυχή πρόρρηση της πειραματικής τιμής του σημείου κορεσμού του πετρελαϊκού μίγματος.

Στο Κεφάλαιο 4 παρουσιάζεται η διαδικασία διαχωρισμού του ομαδοποιημένου κλάσματος (C_{13+}) που χαρακτηρίζει το μίγμα υδρογονανθράκων του Κατάκολου προκειμένου να ελεγχθεί η δυνατότητα ικανοποιητικότερης πρόρρησης των πειραματικών τιμών των ιδιοτήτων του πετρελαϊκού μίγματος βάσει της ανάλυσης PVT.

Στο Κεφάλαιο 5 γίνεται σύγκριση της πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης πριν και μετά τον διαχωρισμό του βαρέου κλάσματος το οποίο χαρακτηρίζει το πετρελαϊκό μίγμα του Κατάκολου.

Στο Κεφάλαιο 6 γίνεται παρουσίαση και σύγκριση και επιλογή των συσχετίσεων που συντελούν στην καλύτερη περιγραφή του ιξώδους τόσο της υγρής όσο και της αέριας φάσης του πετρελαϊκού μίγματος.

Στο Κεφάλαιο 7 παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την διεξαγωγή της μελέτης.

Abstract

The current study is about simulation of phase equilibrium and volumetric behavior of hydrocarbon fluids. More specifically it aims to the development of a fluid characterization and volumetric behavior model under different conditions of pressure, volume and temperature for the hydrocarbon mixture of Katakolo oil field. For that purpose experimental data that were acquired in the 80s from lab experiments on underground samples were used. The samples were obtained by underground sampling (drill-stem tests) in old wells. Additionally various correlations were used in several stages of this study and their results were evaluated in terms of the adequate prediction of experimental data.

In Chapter 1 the experiments that take place at laboratory level which are designed to simulate the physical phenomena within the reservoir during the production process are presented. The experiments are referred to briefly as PVT analysis (Pressure-Volume-Temperature). Data obtained from these experiments are the basic tools to achieve the optimum simulation of the phase behavior of hydrocarbon fluids.

In Chapter 2, Equations of State are presented. Equations of state are detailed expressions of the volumetric properties of a petroleum fluid. They are called so because they fully describe the state of a system as liquid, vapor, pure fluids or mixtures of them. Moreover correlations are presented that are needed for various purposes of the study, such as characterization of the plus fraction (pseudocomponent) of the petroleum mixture, estimation of the binary interaction parameters especially when non-hydrocarbons (N_2 , H_2S , CO_2) are present in the mixture as well as volume translation towards a better production of the volumetric properties of the oil mixture.

In Chapter 3 regression analysis is presented. Regression analysis is used in order to adjust (tune) the Equation of State and achieve a successful prediction of the experimental saturation pressure of the hydrocarbon mixture.

In Chapter 4 the splitting process of the plus fraction (pseudocomponent) characterizing the Katakolo hydrocarbon mixture is presented in order to evaluate the possibility of a better prediction of the experimental values of the PVT analysis properties.

In Chapter 5 comparison of the equation's of state prediction before and after the splitting of the plus fraction (pseudocomponent) which characterizes the oil mixture of Katakolo is taking place.

In Chapter 6 correlations that describe more effectively the viscosity of both the liquid and gas phase, are presented and compared.

In Chapter 7 conclusions obtained from the conduction of the study are presented.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ακριβή και αξιόπιστα δεδομένα συμπεριφοράς φάσεων καθώς και ογκομετρικά δεδομένα των περιεχόμενων ρευστών είναι σημαντικές πληροφορίες για την ορθή διαχείριση ταμιευτήρων πετρελαίου. Οι παραπάνω πληροφορίες απαιτούνται τόσο για την αξιολόγηση των αποθεμάτων, τον προσδιορισμό της ποσότητας και της ποιότητας των παραγόμενων ρευστών (μιγμάτων υδρογονανθράκων) όσο και για την ανάπτυξη του βέλτιστου σχεδίου ανάκτησης αυτών. Η ανάλυση της απόδοσης άλλωστε ενός ταμιευτήρα βασίζεται στην πρόρρηση των θερμοφυσικών ιδιοτήτων των φάσεων που συνυπάρχουν σε αυτόν κάθε χρονική στιγμή, ιδιότητες που μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια ζωής και παραγωγής ενός κοιτάσματος υδρογονανθράκων.

Η παραγωγή υδρογονανθράκων βασίζεται στη διαφορά πίεσης μεταξύ αυτής που επικρατεί στον πυθμένα των παραγωγικών γεωτρήσεων και της μέσης πίεσης του ταμιευτήρα κάθε χρονική στιγμή και η οποία μειώνεται σταδιακά με την εξέλιξη της παραγωγής. Η θερμοκρασία του ταμιευτήρα θεωρείται ότι παραμένει πρακτικά σταθερή στις περισσότερες μεθόδους ανάκτησης λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας τόσο των πετρωμάτων του ταμιευτήρα όσο και των υπερκείμενων πετρωμάτων, σε συνδυασμό με τις τεράστιες επιφάνειες για μεταφορά θερμότητας μέσα στον ταμιευτήρα που οδηγούν στη λογική αυτή υπόθεση για όλες τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μέσα στον ταμιευτήρα. Ως εκ τούτου η κύρια μεταβλητή η οποία καθορίζει τη συμπεριφορά των ρευστών, σε συνθήκες ταμιευτήρα, κατά τη φάση της παραγωγής είναι η πίεση του ταμιευτήρα.

Για τον προσδιορισμό της ισορροπίας φάσεων και των θερμοφυσικών ιδιοτήτων ενός μίγματος υδρογονανθράκων πραγματοποιούνται σε εργαστηριακό επίπεδο πειράματα, που αποσκοπούν να προσομοιώσουν τα φυσικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα μέσα στον ταμιευτήρα κατά τη διαδικασία της παραγωγής και τα οποία κατά βάση διέπονται από τη μεταβολή της πίεσης. Τα πειράματα αναφέρονται εν συντομία ως ανάλυση PVT (Pressure-Volume-Temperature). Οι μετρήσεις / δεδομένα που λαμβάνονται από τα πειράματα αυτά, αποτελούν τα βασικά εργαλεία προκειμένου να πραγματοποιηθεί σε επόμενο στάδιο η προσομοίωση της συμπεριφοράς φάσεων των ρευστών του εκάστοτε κοιτάσματος με το βέλτιστο τρόπο, μέσω της ανάπτυξης ενός λεπτομερούς μοντέλου χαρακτηρισμού των ρευστών (fluid characterization model) αλλά και της συμπεριφοράς τους (phase behavior) υπό διαφορετικές συνθήκες πίεσης, όγκου, θερμοκρασίας ή/και της

συνολικής σύστασης. Η προσομοίωση αυτή αποτελεί ένα από τα θεμελιώδη στοιχεία που απαρτίζουν ένα δυναμικό μοντέλο προσομοίωσης της παραγωγής αλλά και της συμπεριφοράς των ρευστών ενός κοιτάσματος υδρογονανθράκων.

Η παρούσα εργασία αποσκοπεί στην ανάπτυξη ενός τέτοιου μοντέλου χαρακτηρισμού του πετρελαϊκού μίγματος του κοιτάσματος του Κατάκολου. Για την ανάπτυξη του χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από πειράματα που είχαν πραγματοποιηθεί στο παρελθόν (1983) σε δείγματα που ελήφθησαν με υπόγεια δειγματοληψία (drill-stem tests) σε παλαιές γεωτρήσεις. Τα δεδομένα αυτά των πειραμάτων παραχωρήθηκαν από την εταιρεία Energean Oil & Gas που διαχειρίζεται σήμερα το συγκεκριμένο κοίτασμα.

Η μελέτη αυτή πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια του προγράμματος καταστατικών εξισώσεων (EoS) πολλαπλών φάσεων ισορροπίας και προσδιορισμού ιδιοτήτων πετρελαϊκών μιγμάτων WinProp της εταιρείας CMG. Σε αυτό εισήχθησαν όλα τα πειραματικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα για το πετρελαϊκό μίγμα του κοιτάσματος του Κατάκολου και τα οποία ουσιαστικά αφορούν σε δεδομένα πειραμάτων PVT και συγκεκριμένα, πειράματα ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (CCE) και διαφορικής εκτόνωσης (DLE).

1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ PVT

Βασική απαίτηση και προϋπόθεση για την εξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων από τις πειραματικές μετρήσεις είναι η ύπαρξη αντιπροσωπευτικού δείγματος ρευστού του σχηματισμού.

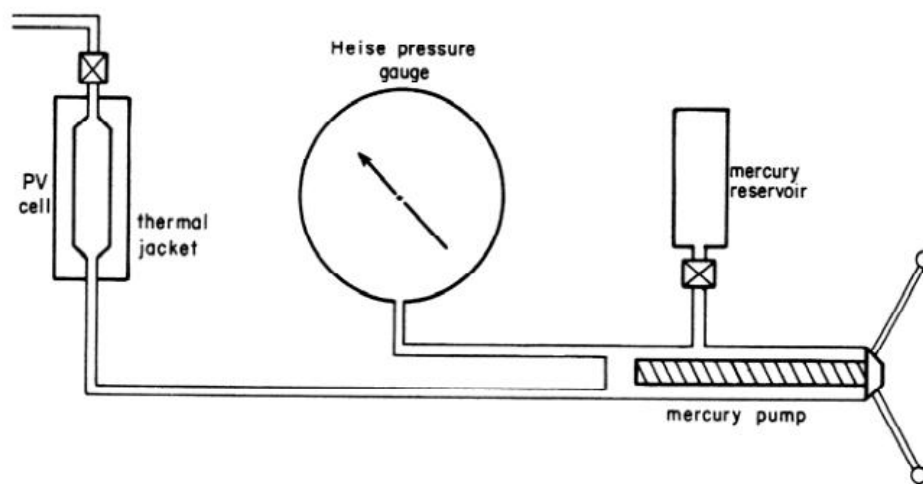
Δείγματα ρευστού συλλέγονται συνήθως στα πρώτα στάδια της παραγωγικής ζωής του ταμειυτήρα. Υπάρχουν δύο, κυρίως, μέθοδοι δειγματοληψίας, η απευθείας συλλογή δείγματος από το σχηματισμό μέσω της γεώτρησης και δεύτερον, ο ανασυνδυασμός (recombination) πετρελαίου και αερίου που παράγονται στην επιφάνεια. Το πρόβλημα που παρουσιάζεται, ανεξάρτητα από την τεχνική που θα χρησιμοποιηθεί, είναι το κατά πόσον η αναλογία αερίου-πετρελαίου στο δείγμα αντιστοιχεί στην πραγματική τους αναλογία στον ταμειυτήρα. Το πρόβλημα, επομένως, εντοπίζεται στην αντιπροσωπευτικότητα του δείγματος που έχει ληφθεί σε σχέση με τις πραγματικές συνθήκες στον ταμειυτήρα.

Κατά την πρώτη μέθοδο, ένα δείγμα θα μπορούσε να είναι αντιπροσωπευτικό αν η δειγματοληψία έγινε όταν η πίεση ροής στον πυθμένα της γεώτρησης ήταν υψηλότερη από την πίεση σημείου φυσαλίδας (μονοφασικό ρευστό). Επίσης, ένα δείγμα θα μπορούσε να είναι αντιπροσωπευτικό αν δεν υπάρχουν διαρροές κατά τη δειγματοληψία ή κατά τη μεταφορά του από το δοχείο δειγματοληψίας στην πειραματική διάταξη. Είναι αναγκαίο να λαμβάνονται πολλαπλά δείγματα, να αξιολογούνται στη συνέχεια και να επιλέγεται το καλύτερο.

Η δειγματοληψία με ανασυνδυασμό είναι μέθοδος λιγότερο ακριβής από την προηγούμενη, εκτός ίσως απ' την περίπτωση αερίων-συμπυκνωμάτων. Το βασικό πρόβλημα κατά τη λήψη δειγμάτων αερίου και υγρού από τον διαχωριστή είναι η εκτίμηση της αναλογίας με την οποία θα πρέπει να ανασυνδυαστούν για να προκύψει ρευστό με σύσταση όμοια με αυτή του ταμειυτήρα. Ο ανασυνδυασμός θα μπορούσε να χαρακτηριστεί έγκυρος στην περίπτωση που η γεώτρηση παράγει με σταθεροποιημένη ροή, η πίεση στον πυθμένα είναι υψηλότερη της πίεσης σημείου φυσαλίδας και ο λόγος αερίου-πετρελαίου στον διαχωριστή είναι σταθερός για διάστημα αρκετών ωρών πριν από τη λήψη του δείγματος. Πολύ συχνά, όμως, ο λόγος αερίου-πετρελαίου που μετράται είναι λανθασμένος, ενώ σε άλλες περιπτώσεις οι διακυμάνσεις του πριν τη δειγματοληψία είναι τέτοιες που καθιστούν την εγκυρότητα του ανασυνδυασμού αμφισβητήσιμη.

Τα πειράματα PVT πραγματοποιούνται σε ειδικές εργαστηριακές διατάξεις οι οποίες χαρακτηρίζονται από υψηλές προδιαγραφές, αυστηρές πιστοποιήσεις και συστήματα ασφάλειας ώστε τα αποτελέσματα που παράγονται να είναι όσο το δυνατόν ακριβή και αποδεκτά από την πετρελαϊκή βιομηχανία.

Η συσκευή που χρησιμοποιείται για την διεξαγωγή των πειραμάτων PVT που παρουσιάζεται στην Εικόνα 1.1 καλείται PVT κελί (PVT cell). Το πειραματικό κελί διατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων σε σταθερή θερμοκρασία, ίση με την θερμοκρασία του ταμιευτήρα. Η πίεση ρυθμίζεται από μια αντλία υδραργύρου θετικής εκτόπισης. Στα κελιά ωστόσο που χρησιμοποιούνται σήμερα στις περισσότερες χώρες έχει καταργηθεί η χρήση του υδραργύρου για περιβαλλοντικούς λόγους. Ταυτόχρονα τα σύγχρονα κελιά δίνουν τη δυνατότητα λειτουργίας σε πολύ υψηλές πιέσεις (της τάξης των 25.000psi) και θερμοκρασίες (της τάξης των 200°C) ώστε να αναπαράγονται οι συνθήκες του εκάστοτε ταμιευτήρα αλλά και του είδους των ρευστών που υπάρχουν σε αυτόν.



Εικόνα 1.1: Κελί PVT (PVT Cell) (Σταματάκη και Αυλωνίτης 2004)

1.1. Ισο-θερμοκρασιακή Εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση (Constant Mass or Composition Expansion, CCE)

Στην Ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση το ρευστό εκτονώνεται σταδιακά από μια υψηλή αρχική πίεση, πολύ υψηλότερη της πίεσης σημείου κορεσμού, ενώ σε κάθε βήμα μείωσης της πίεσης καταγράφεται ο όγκος που αυτό καταλαμβάνει στο πειραματικό κελί. Η εκτόνωση αυτή πραγματοποιείται σε σταθερή θερμοκρασία, η οποία αντιστοιχεί στη θερμοκρασία του ταμιευτήρα. Όταν η πίεση του κελιού γίνει ίση με την πίεση σημείου κορεσμού, αέριο ελευθερώνεται από το υγρό και παρατηρείται σημαντική αύξηση της συμπιεστότητας του συστήματος. Από το σημείο αυτό και μετά, μικρές μεταβολές πίεσης έχουν ως αποτέλεσμα μεγάλες μεταβολές του όγκου του συστήματος. Έτσι, κατά την ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση, το σημείο κορεσμού γίνεται αισθητό μέσω της μεταβολής της συμπιεστότητας, καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις το πειραματικό κελί είναι αδιαφανές με αποτέλεσμα να μη μπορούν να παρατηρηθούν οι διακριτές φάσεις υγρού - αερίου. Το πείραμα συνεχίζεται έως ότου το ρευστό εκτονούμενο καταλάβει όλο τον όγκο του πειραματικού κελιού. Κατά τη διάρκεια του πειράματος η σύσταση παραμένει σταθερή καθώς δεν υπάρχει απομάκρυνση ρευστού από το κελί.

Η ισοθερμοκρασιακή εκτόνωση υπό σταθερή σύσταση χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ισοθερμικής συμπιεστότητας της υγρής φάσης και του σχετικού της όγκου σε θερμοκρασία ταμιευτήρα. Επίσης προσδιορίζεται η πίεση κορεσμού (Bubble Point ή Dew point), Στην Εικόνα 1.2 αναπαρίσταται το πείραμα ισοθερμοκρασιακής εκτόνωσης με τα βήματα που περιγράφησαν. Στην εικόνα αυτή παρουσιάζεται το πείραμα για την περίπτωση πτητικού/μαύρου πετρελαίου (volatile/black oil) και την περίπτωση αερίου συμπυκνώματος (gas condensate), όπου υπολογίζεται τελικά το σημείο φυσαλίδας στην περίπτωση μαύρου πετρελαίου (black oil, API 30-45) και το σημείο δρόσου για πτητικά πετρέλαια (volatile oil, API45-70) και αέρια συμπυκνώματα (gas condensates).

Οι παράμετροι που λαμβάνονται από αυτό το πείραμα είναι οι εξής:

- Σχετικός όγκος (relative volume, ROV): Ο λόγος του εκάστοτε όγκου του πετρελαίου στο στάδιο πίεσης που βρίσκεται (V) προς τον όγκο του πετρελαίου στο σημείο κορεσμού (V_{sat})

$$ROV = \frac{V}{V_{sat}}$$

- Ισο-θερμοκρασιακή συμπιεστότητα, C_o (isothermal compressibility) (μόνο πάνω από το σημείο κορεσμού):

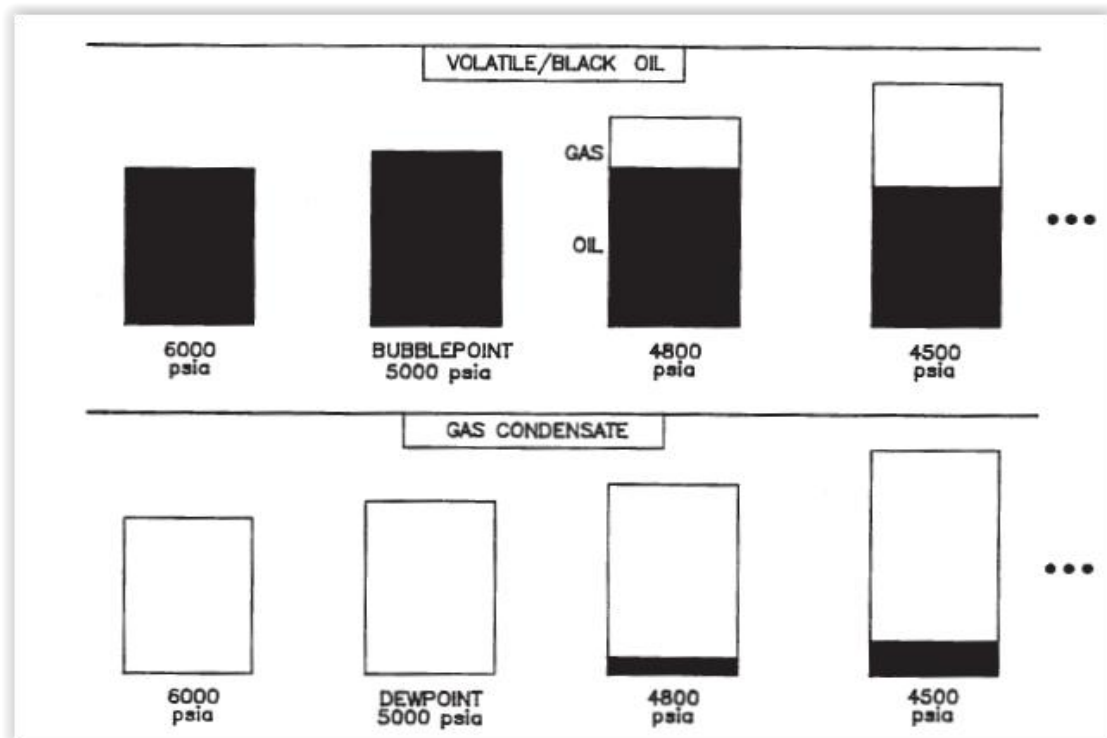
$$C_o = -\frac{1}{ROV} \left[\frac{\partial ROV}{\partial p} \right]_T$$

- Πυκνότητα, ρ (density) (μόνο πάνω από το σημείο κορεσμού): Ο λόγος της πυκνότητας στην πίεση κορεσμού (ρ_{sat}) προς τον σχετικό όγκο (ROV) στην πίεση ενδιαφέροντος

$$\rho = \frac{\rho_{sat}}{ROV}$$

- Y-function (μόνο κάτω από το σημείο κορεσμού): Αδιάστατος παράγοντας που χρησιμοποιείται για την εξομάλυνση των τιμών του σχετικού όγκου.

$$Y = \frac{p_{sat} - p}{p(ROV - 1)}$$



Εικόνα 1.2: Σχηματική απεικόνιση πειράματος Ισοθερμοκρασιακής Εκτόνωσης Υπό Σταθερή Σύσταση για την περίπτωση πτητικού/μαύρου πετρελαίου (volatile/black oil) και αέριου συμπυκνώματος (gas condensate), αντίστοιχα (H.Whitson 2000)

1.2. Διαφορική Εκτόνωση (Differential Liberation, DLE)

Στην πειραματική διαδικασία της διαφορικής εκτόνωσης η οποία αναπαρίσταται σχηματικά στην Εικόνα 1.3, το σύστημα εκτονώνεται σταδιακά ξεκινώντας από πίεση

μεγαλύτερη ή ίση της πίεσης σημείου κορεσμού. Το αέριο που ελευθερώνεται μετά την πίεση κορεσμού σε κάθε στάδιο εκτόνωσης, απομακρύνεται από το κελί υπό σταθερή πίεση, και στη συνέχεια εκτονώνεται σε κανονικές συνθήκες (standard conditions (sc) θερμοκρασία 60°F και πίεση 1 atm) όπου μετράται ο όγκος του αερίου. Η ίδια διαδικασία συνεχίζεται έως ότου η πίεση στο κελί γίνει ίση με την ατμοσφαιρική, οπότε έχει ολοκληρωθεί και η απελευθέρωση της αέριας φάσης. Ο όγκος της εναπομείνουσας εντός του κελιού υγρής φάσης μετράται σε θερμοκρασία ταμιευτήρα καθώς και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (60°F). Σε κάθε στάδιο του πειράματος διαφορετικής εκτόνωσης προσδιορίζονται οι ογκομετρικοί παράμετροι B_o , R_s και B_g υγρής και αέριας φάσης σε κάθε στάδιο εκτόνωσης (μεταβολής πίεσης) καθώς και η πυκνότητα της υγρής φάσης σε κάθε στάδιο εκτόνωσης. Το πείραμα της διαφορετικής εκτόνωσης χρησιμοποιείται κυρίως σε μαύρα πετρέλαια (black oils) και πτητικά πετρέλαια (volatile oils).

Οι ογκομετρικές παράμετροι είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την συσχέτιση των παραγόμενων στην επιφάνεια ρευστών με τον όγκο που απολαμβάνεται από τον ταμιευτήρα (reservoir conditions, rc) και ορίζονται ως ακολούθως :

➤ R_s (Solution Gas-Oil Ratio): Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο.

Είναι ο όγκος του αερίου (scf) που θα διαλυθεί σε ένα βαρέλι (stb) πετρελαίου όταν αυτά μεταφερθούν στις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας του ταμιευτήρα.

$$R_s = \frac{V_{g_{sc}}}{V_{o_{sc}}} (scf/stb)$$

➤ B_o (Oil Formation Volume Factor): Συντελεστής μεταβολής όγκου του πετρελαίου.

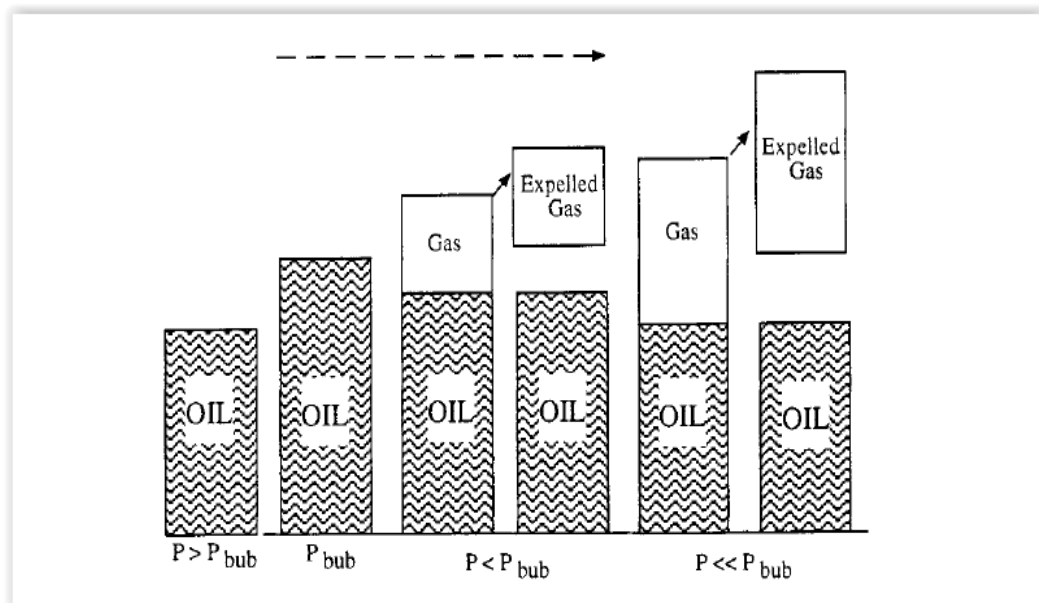
Είναι ο όγκος σε βαρέλια (rb) που καταλαμβάνει μέσα στον ταμιευτήρα ένα βαρέλι πετρελαίου σε κανονικές συνθήκες (stb) πετρελαίου μαζί με το αέριο που είναι διαλελυμένο σε αυτό :

$$B_o = \frac{V_{o_{rc}}}{V_{o_{sc}}} (rb/stb)$$

➤ B_g (Gas Formation Volume Factor): Συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου.

Είναι ο όγκος σε βαρέλια (rb) που ένα κυβικό πόδι αερίου σε κανονικές συνθήκες (scf) θα καταλαμβάνει σαν ελεύθερο αέριο μέσα στον ταμιευτήρα :

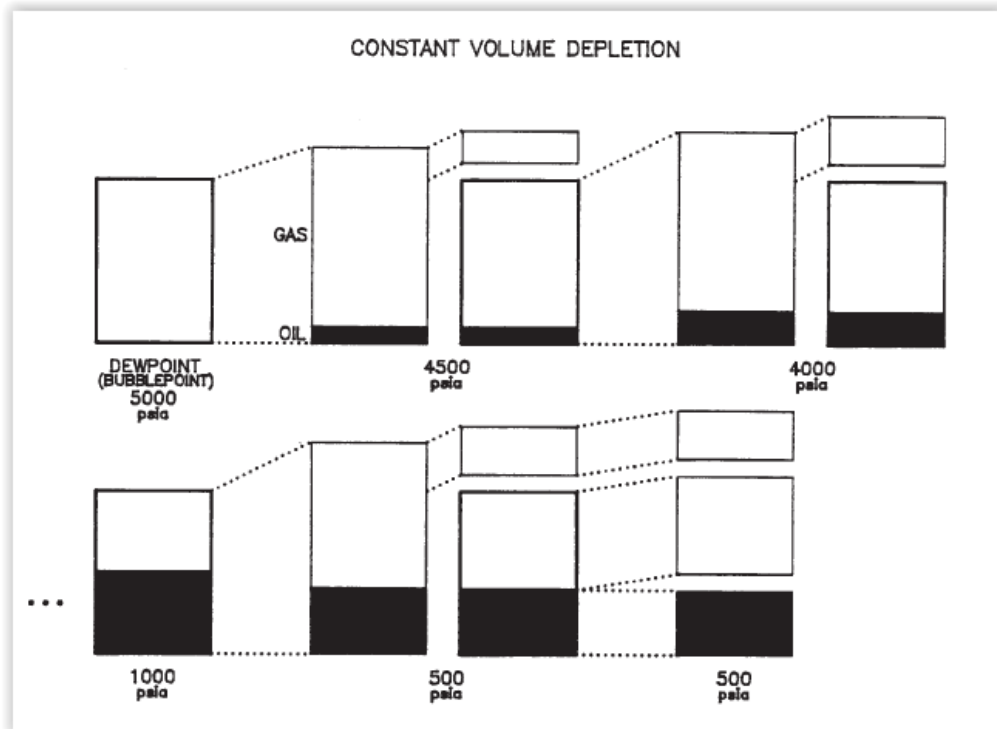
$$B_g = \frac{V_{g_{rc}}}{V_{g_{sc}}} (rb/scf)$$



Εικόνα 1.3: Πείραμα Διαφορικής Εκτόνωσης (*Differential Liberation*) (Danesh, 1998)

1.3. Εκτόνωση υπό σταθερό όγκο (**Constant Volume Depletion, CVD**)

Το πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερό όγκο χρησιμοποιείται κυρίως σε αέρια συμπυκνώματα (gas condensates) και μερικές φορές σε πτητικά πετρέλαια (volatile oils). Το πείραμα αυτό όπως παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 1.4, διεξάγεται με μια σειρά εκτονώσεων τις οποίες ακολουθεί απομάκρυνση του αερίου υπό σταθερή πίεση με τέτοιο τρόπο ώστε ο όγκος του πετρελαίου στο πειραματικό κελί να παραμένει σταθερός στο τέλος κάθε σταδίου εκτόνωσης και ίσος με αυτόν στην πίεση κορεσμού. Το αέριο που απομακρύνεται σε κάθε στάδιο πίεσης (από το σημείο κορεσμού και μετά) συλλέγεται και μετράται η σύσταση, ο όγκος και ο συντελεστής συμπίεστικότητας αυτού. Το πείραμα διεξάγεται συνήθως στο μέγιστο των έξι σταδίων μέχρι την ατμοσφαιρική πίεση. Σε κάθε στάδιο μετράται ο όγκος του συμπυκνώματος εντός του κελιού αλλά και στο τελικό στάδιο από το οποίο οδηγείται σε ανάλυση σύστασης, πυκνότητας, ιξώδους.



Εικόνα 1.4: Πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερό όγκο (CVD) (H.Whitson 2000)

Οι βασικές παράμετροι που λαμβάνονται από το πείραμα αυτό είναι:

Η ανάλυση της σύστασης των υδρογονανθράκων τόσο του αέριου μίγματος σε κάθε στάδιο της πειραματικής διαδικασίας αλλά και του τελικού συμπυκνώματος σε σχέση με την πίεση

- Όγκος υγρής φάσης (liquid volume or liquid dropout): Αποτελεί το ποσοστό του όγκου του υγρού (V_L) σε σχέση με τον όγκο του υγρού στο σημείο δρόσου (V_i):

$$S_L = \frac{V_L}{V_i} * 100\%$$

- Gas z-factor: Συντελεστής συμπιεστότητας Z του αερίου :

$$Z = \frac{p(V_g)_{p,T}}{(n_i - n_p)RT}$$

- Two-phase z-factor: Αναπαριστά την συνολική συμπιεστότητα (total) όλων των υπολειπόμενων ρευστών (υγρού & αερίου) :

$$Z_{two-phase} = \frac{pV_i}{(n_i - n_p)RT}$$

όπου :

n_i : Τα αρχικά mole στο κελί.

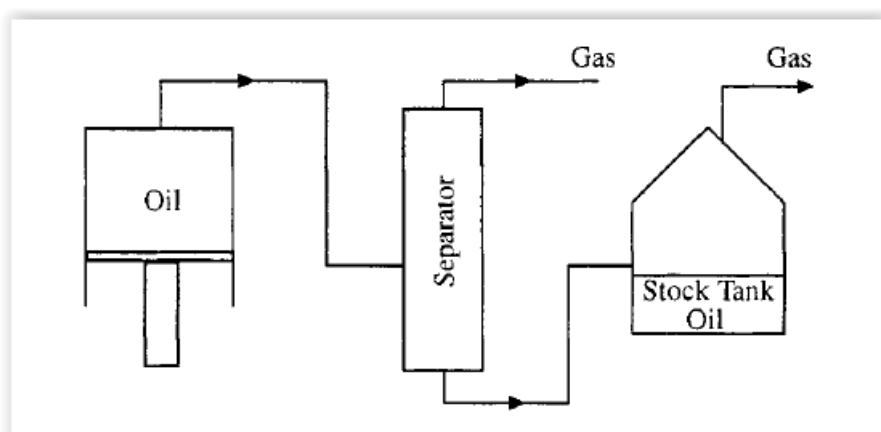
n_p : Ο συνολικός αριθμός των mole που απομακρύνθηκαν από το κελί.

V_g : Ο μετρούμενος όγκος του αέριας φάσης εντός του πειραματικού κελιού.

V_i : Ο μετρούμενος όγκος υγρής και αέριας φάσης εντός του πειραματικού κελιού.

1.4. Πείραμα Διαχωρισμού (Separator test)

Τα πειράματα διαχωρισμού με χρήση διαχωριστή (separator) αποτελούν ουσιαστικά πειράματα εκτόνωσης (flash separation ή evaporation tests). Κατά τα πειράματα διαχωρισμού, το ρευστό εκτονώνεται από την πίεση του σημείου κορεσμού στις πρότυπες συνθήκες, ακολουθώντας μια σειρά ενδιάμεσων σταδίων, που αντιστοιχούν σε πιθανές συνθήκες λειτουργίας ενός διαχωριστή ή σειρά διαχωριστών, όπως παρουσιάζεται σχηματικά στην Εικόνα 1.5. Σε κάθε στάδιο, με την επίτευξη ισορροπίας του μίγματος στις συνθήκες διαχωρισμού, το παραγόμενο αέριο απομακρύνεται και εκτονώνεται στις πρότυπες συνθήκες. Το εναπομείναν υγρό υπόκειται περαιτέρω διαχωρισμό σε χαμηλότερη πίεση και θερμοκρασία. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται σε διάφορα στάδια (συνήθως μέχρι τρία στάδια ανάλογα με το μίγμα που μελετάται). Το υγρό που προκύπτει από το τελευταίο στάδιο όπου επικρατούν οι πρότυπες συνθήκες, ονομάζεται stock tank oil και ο όγκος του stock tank oil volume.



Εικόνα 1.5: Πείραμα Διαχωρισμού (Flash Separation) (Danesh, 1998)

Οι βασικές παράμετροι που προκύπτουν από τα πειράματα διαχωρισμού είναι οι εξής

- Gas-oil ratio R_s : Λόγος διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο.

- Oil Formation Volume factor, B_o : Συντελεστής μεταβολής όγκου πετρελαίου
- Gas compositions : Σύσταση της αέριας φάσης.
- Stock tank oil density and composition : Πυκνότητα και σύσταση υγρής φάσης σε κανονικές συνθήκες.

Τα πειράματα διαχωρισμού επιτρέπουν τον προσδιορισμό των βέλτιστων συνθηκών διαχωρισμού. Πρόκειται για τις συνθήκες εκείνες που επιτυγχάνουν τη μέγιστη απόληψη υδρογονανθράκων στην επιφάνεια, ανάλογα με τη φύση του μίγματος που αντλείται από τον ταμιευτήρα.

2. ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ

2.1. Επιλογή καταστατικής εξίσωσης (Equation of State, EoS)

Μια καταστατική εξίσωση αποτελεί θερμοδυναμική σχέση, η οποία περιγράφει την κατάσταση των ρευστών σε συνάρτηση των θερμοδυναμικών μεταβλητών. Μέσω της καταστατικής εξίσωσης υπολογίζεται ο συντελεστής απόκλισης (Z). Ο συντελεστής απόκλισης αποτελεί συνάρτηση της πίεσης, της θερμοκρασίας και της σύστασης, είναι αδιάστατη παράμετρος και εκφράζει το μέτρο της απόκλισης της συμπεριφοράς ενός πραγματικού αερίου από την ιδανική κατάσταση, όπου αυτός ο συντελεστής είναι μονάδα. Ο συντελεστής απόκλισης σχετίζεται με τον προσδιορισμό του όγκου του ρευστού και κατά συνέπεια με την πυκνότητα του, ενώ αποτελεί ένα εξαιρετικά κρίσιμο μέγεθος τόσο για τη διαχείριση των κοιτασμάτων και την παραγωγή υδρογονανθράκων, όσο και για τη μεταφορά και την αποθήκευση του φυσικού αερίου. Οι καταστατικές εξισώσεις αποτελούν θερμοδυναμικές σχέσεις οι οποίες περιγράφουν την κατάσταση της ύλης σε δεδομένες συνθήκες, επομένως είναι χρήσιμες για την περιγραφή των ιδιοτήτων των πετρελαϊκών ρευστών. Για μια συγκεκριμένη ποσότητα της ουσίας που περιέχεται σε ένα σύστημα, η πίεση, ο όγκος, και η θερμοκρασία συνδέονται με μια σχέση με τη γενική μορφή $f(p,V,T)=0$. Για την περίπτωση των πετρελαϊκών μιγμάτων, η καταστατική εξίσωση αποτελεί τη σχέση που συνδέει τον γραμμομοριακό όγκο ενός ρευστού με τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας.

Οι καταστατικές εξισώσεις EoS είναι πολλές σε αριθμό και βασίζονται στην καταστατική εξίσωση των ιδανικών αερίων. Εμπειρικά αποδείχτηκε ότι οι καταστατικές εξισώσεις παρουσιάζουν σημαντικό σφάλμα στον υπολογισμό του όγκου του υγρού αλλά και του αερίου σε συνθήκες διαφορετικές των κανονικών. Αργότερα αναπτύχθηκαν κυβικές καταστατικές εξισώσεις βασιζόμενες στην εξίσωση του Van Der Waals, οι οποίες έδιναν πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα στον υπολογισμό του όγκου συγκριτικά με τις απλές. Έχουν συνήθως δύο ή τρεις παραμέτρους a , b , c , από τις οποίες η a εξαρτάται από την ελκτική δύναμη μεταξύ των μορίων, η b εξαρτάται από την απωστική δύναμη μεταξύ των μορίων, ενώ η c είναι ο προσαρμοσμένος κρίσιμος παράγοντας συμπιεστότητας, που καθορίζεται από τις υπολογισμένες πυκνότητες ως προς τις μετρούμενες πυκνότητες του υγρού και συσχετίζεται με το ακεντρικό παράγοντα (acentric factor). Ωστόσο, οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις CEoS, παρ'όλη την πολυπλοκότητά τους ως μαθηματικές σχέσεις

δεν μπορούν να προβλέψουν με ακρίβεια το γραμμομοριακό όγκο των ρευστών, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση στον υπολογισμό των πυκνοτήτων των υγρών, καθώς και των αερίων σε υψηλές πιέσεις.

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες καταστατικές εξισώσεις στην πετρελαϊκή βιομηχανία είναι αυτή των Soave – Redlich – Kwong (1972) και η καταστατική εξίσωση Peng Robinson (1976).

2.1.1 Καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong (SRK)

Η καταστατική εξίσωση Soave-Redlich-Kwong του 1972, αποτελεί διαφοροποίηση της αρχικής καταστατικής εξίσωσης των Redlich και Kwong του 1946 που περιέγραφε επιτυχώς την ογκομετρική συμπεριφορά ρευστών κυρίως στην αέρια φάση. Ο Soave το 1972, εισάγοντας ένα πιο γενικό όρο εξαρτημένο από τη θερμοκρασία (T) τροποποίησε την παράμετρο a , δημιουργώντας την γνωστή SRK.

Η αναλυτική έκφραση της καταστατικής εξίσωσης Soave-Redlich-Kwong είναι η εξής:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{[V(V + b)]} \quad (2.1)$$

Όπου :

P : η πίεση.

T : η θερμοκρασία .

V : ο γραμμομοριακός όγκος.

a, b : παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης

Όπου :

$$a = a\alpha_c$$

$$a = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

$$a_c = a_0 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

Όπου για την SRK : $\alpha_0 = 0,42748$

και

$$b = b_0 \frac{RT_c}{P_c}$$

Όπου για την SRK : $b_0 = 0,08664$

Η παράμετρος m συσχετίζεται με τον ακεντρικό παράγοντα εξισώνοντας τις τάσεις διαφυγής (fugacities) του κορεσμένου ρευστού και της αέριας φάσης για $T_r=0.7$:

$$m = 0,48508 + 1,55171\omega - 0,15613\omega^2$$

όπου

T_r = η ανηγμένη θερμοκρασία T/T_c

ω = ο ακεντρικός παράγοντας του συστατικού

T = η θερμοκρασία του συστήματος σε °R

Η SRK είναι αρκετά ικανή καταστατική εξίσωση για την πρόβλεψη της ισορροπίας υγρής και αέριας φάσης, όμως δεν παρέχει ικανοποιητικά αποτελέσματα στην πρόρρηση πυκνοτήτων.

2.1.2. Καταστατική εξίσωση Peng Robinson

Οι Peng και Robinson (1976a) διεξήγαγαν μια ολοκληρωμένη μελέτη για την αξιολόγηση της χρήσης της καταστατικής εξίσωσης SRK όσον αφορά την πρόβλεψη της συμπεριφοράς συστημάτων υδρογονανθράκων. Εξήγησαν την ανάγκη για βελτίωση της ικανότητας της παραπάνω καταστατικής εξίσωσης ιδιαίτερα όσον αφορά την πρόβλεψη της πυκνότητας της υγρής φάσης. Κατόπιν της μελέτης αυτής οι Peng και Robinson πρότειναν την ακόλουθη εξίσωση:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (2.2)$$

Όπου:

P: πίεση

T: θερμοκρασία

R: παγκόσμια σταθερά αερίων

V: γραμμομοριακός Όγκος

a, b: παράμετροι της καταστατικής εξίσωσης

Οι οποίες για καθαρές ενώσεις εκφράζονται ως:

$$a = a\alpha_c$$

$$a\alpha_c = a_0 \frac{(RT_c)^2}{P_c}$$

και

$$a = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2$$

Όπου για την Peng – Robinson : $a_0 = 0,45724$

$$b = b_0 \frac{RT_c}{P_c}$$

Όπου για την Peng - Robinson : $b_0 = 0,07780$

P_c : η κρίσιμη πίεση.

T_c : η θερμοκρασία.

Όπου:

$T_r = T/T_c$ είναι η ανηγμένη θερμοκρασία

Η παράμετρος m ορίζεται από την παρακάτω έκφραση:

$$m = d_0 + d_1\omega + d_2\omega^2$$

Όπου :

$$d_0 = 0,37464$$

$$d_1 = 1,54226$$

$$d_2 = -0,26992$$

ω : ακεντρικός παράγοντας.

Δύο χρόνια αργότερα οι Peng – Robinson (1978) παρουσίασαν μια τροποποίηση της εξίσωσης που συνδέει την παράμετρο m κυβικά με τον ακεντρικό παράγοντα (ω) στην περίπτωση που ο ακεντρικός παράγοντας $\omega > 0,49$ και η οποία είναι:

$$m = 0,379642 + 1,48503 - 0,164423\omega^2 + 0,016666\omega^3$$

Η συγκεκριμένη τροποποίηση παρουσιάζει εξαιρετικά μεγάλο ενδιαφέρον για την πετρελαϊκή βιομηχανία που επεξεργάζεται υδρογονάνθρακες με πολύ μεγάλο μοριακό βάρος.

Οι παράμετροι (a, b) της εξίσωσης PR στην περίπτωση μίγματος N καθαρών συστατικών, όπου το ποσοστό (molar percent) του συστατικού i είναι z_i , καθορίζονται από τους κανόνες ανάμιξης (mixing rules), ως εξής:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j a_{ij} \quad \text{και} \quad b = \sum_{i=1}^N z_i b_i$$

Όπου ο όρος a_{ij} εκφράζεται πειραματικά ή εμπειρικά μέσω των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (BIPS, k_{ij}) που χαρακτηρίζει το δυαδικό σύστημα που αποτελείται από το συστατικό i και το συστατικό j σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η Peng Robinson (1978) (που αποτελεί τροποποιημένη μορφή της PR 1976). Η PR αποτελεί μια καταστατική εξίσωση η οποία έχει αποδείξει ότι μπορεί να περιγράψει με ακρίβεια την ισορροπία φάσεων μιγμάτων πολυφασικών ρευστών υδρογονανθράκων σε υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες. Στην περίπτωση του κοιτάσματος του Κατάκολου, η πίεση κυμαίνεται περίπου στα 3900 psia και η θερμοκρασία 134,6 °F. Επίσης παρέχει, συγκριτικά με τις άλλες EOS, πιο αξιόπιστες τιμές κορεσμένων όγκων αερίου και υγρού.

2.2. Κρίσιμες Ιδιότητες και Ακεντρικός Παράγοντας

Για την προσαρμογή της καταστατικής εξίσωσης σε ένα πολυσυστατικό μίγμα απαιτείται κατάλληλος χαρακτηρισμός των συστατικών του μίγματος υδρογονανθράκων και ειδικότερα προσδιορισμός των ιδιοτήτων: κρίσιμη θερμοκρασία (T_c), κρίσιμη πίεση (P_c) και ακεντρικός παράγοντας (ω) για κάθε συστατικό του μίγματος, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των παραμέτρων a, b και m της καταστατικής εξίσωσης, όπως αυτές έχουν παρουσιαστεί παραπάνω.

Οι κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντας δύναται να προσδιορισθούν μέσω γενικευμένων συσχετίσεων, στις οποίες χρησιμοποιούνται ως δεδομένα, η ειδική πυκνότητα (Specific Gravity, SG), το σημείο βρασμού (Boiling Point, T_b) καθώς και το μοριακό βάρος (Molecular Weight, MW)

Για τις ελαφριές ενώσεις υδρογονανθράκων οι κρίσιμες ιδιότητες καθώς και ο ακεντρικός παράγοντας είναι γνωστά από τη βιβλιογραφία και από πειραματικά δεδομένα. Ωστόσο για τα ομαδοποιημένα κλάσματα των οποίων η φύση δεν είναι γνωστή χρειάζεται να χρησιμοποιηθούν γενικευμένες συσχετίσεις (generalized correlations) για τον προσδιορισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα προκειμένου να γίνει εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης.

Οι πιο διαδεδομένες συσχετίσεις για τον υπολογισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων (T_c , P_c) που χρησιμοποιούνται στην πετρελαϊκή βιομηχανία είναι οι συσχετίσεις των Lee - Kessler (1976), του Twu (1984) καθώς και των Riazi - Daubert (1980).

Οι πλέον χρησιμοποιούμενες συσχετίσεις για τον υπολογισμό του ακεντρικού παράγοντα στην πετρελαϊκή βιομηχανία είναι οι συσχετίσεις των Lee-Kesler (1976) και του Edmister (1985). Ωστόσο, ενώ η συσχέτιση των Lee - Kesler (1976) για τον ακεντρικό παράγοντα δημιουργήθηκε συγκεκριμένα για κλάσματα πετρελαίου η συσχέτιση του Edmister περιορίζεται σε καθαρούς υδρογονάνθρακες και δεν θα πρέπει να χρησιμοποιείται για ομαδοποιημένα κλάσματα.

2.2.1 Συσχετίσεις Lee - Kesler (Lee- Kesler Correlations, 1976)

Οι Kesler και Lee (1976) πρότειναν μια σειρά από εξισώσεις για τον υπολογισμό της κρίσιμης πίεσης, της κρίσιμης θερμοκρασίας, του ακεντρικού παράγοντα καθώς και του μοριακού βάρους πετρελαϊκών κλασμάτων. Στις εξισώσεις αυτές χρησιμοποιούνται ως δεδομένα η ειδική πυκνότητα (γ), το σημείο βρασμού (true boiling point, T_b) τα οποία είναι αποτελέσματα πειραματικής διαδικασίας που πραγματοποιείται στα εργαστήρια που διενεργούν τις αναλύσεις PVT. Οι εξισώσεις έχουν την ακόλουθη μορφή :

Κρίσιμη θερμοκρασία :

$$T_c = 189,8 + 450,6S + (0,4244 + 0,1174S)T_b + (0,1441 - 1,0069S) \times 10^5 / T_b \quad (2.4)$$

Κρίσιμη Πίεση :

$$\ln(p_c) = 8,3634 - \frac{0,0566}{\gamma} - \left(0,24244 + \frac{2,2898}{\gamma} + \frac{0,11857}{\gamma^2}\right) 10^{-3} T_b + \left(1,4685 + \frac{3,648}{\gamma} + \frac{0,47227}{\gamma^2}\right) 10^{-7} T_b^2 - \left(0,42019 + \frac{1,6977}{\gamma^2}\right) 10^{-10} T_b^3 \quad (2.5)$$

Όπου :

γ : η ειδική πυκνότητα

T_b : το σημείο βρασμού, °R

Ο ακεντρικός παράγοντας υπολογίζεται προσδιορίζοντας τον συντελεστή χαρακτηρισμού Watson (Watson characterization factor, K) και το ανηγμένο σημείο βρασμού, $\theta = T_b/T_c$.

Το μοριακό βάρος, η ειδική πυκνότητα, και το σημείο βρασμού θεωρούνται ως οι βασικές ιδιότητες που αντανακλούν τη χημική σύνθεση (makeup) των πετρελαϊκών κλασμάτων. Οι Watson, Nelson και Murphy (1935) παρουσίασαν έναν ευρέως χρησιμοποιημένο συντελεστή χαρακτηρισμού (characterization factor) βασιζόμενο στο σημείο βρασμού και στην ειδική πυκνότητα :

$$K = \frac{[T_b]^{1/3}}{\gamma}$$

όπου :

K = Watson Characterization Factor

T_b = κανονικό σημείο βρασμού, °R

γ = ειδική πυκνότητα

Οι Kesler και Lee πρότειναν τις δύο παρακάτω εκφράσεις για τον υπολογισμό του ακεντρικού παράγοντα :

Για $\theta \leq 0.8$

$$\omega = \frac{-\ln\left(\frac{p_c}{14,7}\right) - 5,92714 + \frac{6,09648}{\theta} + 1,28862 \ln(\theta) - 0,169347\theta^6}{15,2518 - \frac{15,6875}{\theta} - 13,4721 \ln(\theta) + 0,43577\theta^2} \quad (2.6)$$

Για $\theta > 0.8$

$$\omega = -7,904 + 0,1352K - 0,007465K^2 + 8,359\theta + \frac{1,408 - 0,01063K}{\theta} \quad (2.7)$$

Όπου:

p_c : η κρίσιμη πίεση, psia

θ : το ανηγμένο σημείο βρασμού.

K : Watson Characterization Factor.

2.2.2. Συσχέτιση Riazi – Daubert (Riazi-Daubert correlation, 1980)

Οι Riazi και Daubert (1980) δημιούργησαν μια απλή εξίσωση δύο παραμέτρων για την πρόβλεψη των φυσικών ιδιοτήτων καθαρών ενώσεων και απροσδιόριστων κλασμάτων υδρογονανθράκων. Η προτεινόμενη γενικευμένη, εμπειρική εξίσωση βασίζεται στο κανονικό σημείο βρασμού και στην ειδική πυκνότητα ως παράμετρος συσχέτισης. Η βασική εξίσωση είναι η εξής :

$$\theta = \alpha \theta_1^\beta \theta_2^c$$

Όπου το θ είναι η κρίσιμη παράμετρος που θα υπολογιστεί (T_c , P_c) και θ_1 , θ_2 μπορούν να είναι οποιεσδήποτε δύο παράμετροι χαρακτηρίζουν μοριακές δυνάμεις και μοριακά μεγέθη των συστατικών (T_b , MW) ή (T_b , SG).

Στην περίπτωση του λογισμικού Win Prop χρησιμοποιείται η παρακάτω εξίσωση από τις συσχετίσεις των Riazi – Daubert :

$$P_c = 3,12281 \times 10^9 T_b^{-2,315} SG^{2,3201} \quad (2.8)$$

$$T_c = 24,2787 T_b^{0,55848} SG^{0,3596} \quad (2.9)$$

Όπου :

T_c : η κρίσιμη θερμοκρασία, °R

P_c : η κρίσιμη πίεση, psia

T_b : το σημείο βρασμού, °R

SG : ειδική πυκνότητα

2.2.3 Συσχετίσεις Twu (Twu correlations, 1984)

Το εύρος βρασμού των συστημάτων που διερευνήθηκαν από τον Twu (H.Twu 1984) εκτείνονται έως τους 1778 Rankin (°R) και ειδική πυκνότητα έως 1,436. Η πρόβλεψη των

ιδιοτήτων παρουσιάζει σημαντική βελτίωση σε σχέση με τις υπόλοιπες υπάρχουσες συσχετίσεις.

Ο Twu κατάφερε με ακρίβεια να συσχετίσει την κρίσιμη θερμοκρασία, τον κρίσιμο όγκο, την ειδική πυκνότητα και το μοριακό βάρος των n- αλκανίων από το C₁ έως το C₁₀₀ συναρτήσει μόνο του σημείου βρασμού αυτών.

Η παραπάνω μέθοδος λόγω της αξιοπιστίας της, χρησιμοποιείται ευρέως για τον υπολογισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων ομαδοποιημένων κλασμάτων βαρέων υδρογονανθράκων χρησιμοποιώντας ως δεδομένα το σημείο βρασμού και την ειδική πυκνότητα (Danesh, 1998). Η σύγκριση με άλλες δημοσιευμένες συσχετίσεις αποδεικνύει ότι η συσχέτιση του Twu παρουσιάζει τόσο θετικές όσο και αρνητικές αποκλίσεις στις προβλέψεις των ιδιοτήτων που υπολογίζει, το οποίο σημαίνει ότι δεν επιδεικνύει μία σταθερή τάση (π.χ. υπερεκτίμηση ή υποεκτίμηση) στην πρόβλεψη αυτών όπως συμβαίνει με άλλες συσχετίσεις. Το γεγονός αυτό εκτιμάται ότι συνεπάγεται καλύτερη πρόβλεψη των ιδιοτήτων του μίγματος, καθώς ανακρίβειες που πιθανά υπάρχουν για τα επιμέρους συστατικά του, αντισταθμίζονται μεταξύ τους. (H.Twu 1984)

Οι εκφράσεις που χρησιμοποιεί ο Twu παρουσιάζονται παρακάτω. Η εξίσωση 2.10 υπολογίζει την κρίσιμη θερμοκρασία, η εξίσωση 2.11 τον κρίσιμο όγκο και η εξίσωση 2.12 την κρίσιμη πίεση.

Κρίσιμη Θερμοκρασία :

$$T_c = T_c^o [(1 + 2f_T)/(1 - 2f_T)]^2 \quad (2.10)$$

$$f_T = \Delta SG_T [-0,362456/T_b^{1/2} + (0,0398285 - 0,948125/T_b^{1/2})\Delta SG_T]$$

$$\Delta SG_T = \exp[5(SG^o - SG)] - 1$$

$$V_c = V_c^o (1 + 2f_V)/(1 - 2f_V)]^2 \quad (2.11)$$

$$f_V = \Delta SG_V [0,466590/T_b^{1/2} + (-0,182421 + 3,01721/T_b^{1/2})\Delta SG_V]$$

$$\Delta SG_V = \exp [4(SG^{o2} - SG)]^2$$

Κρίσιμη Πίεση :

$$P_c = P_c^o (T_c/T_c^o)(V_c^o/V_c)[(1 + 2f_p)/(1 - 2f_p)]^2 \quad (2.12)$$

$$f_p = \Delta SG_p \left[\left(2,53262 - 46,1955/T_b^{1/2} - 0,00127885T_b \right) + (-11,4277 + 252,140T_b^{12} + 0,00230535T_b \Delta SG_p) \right]$$

$$\Delta SG_p = \exp[0,5(SG^o - SG)] - 1$$

Όπου :

$$T_c^o = T_b (0,533272 + 0,191017 \times 10^{-3}T_b + 0,779681 \times 10^{-7}T_b^2 - 0,284376 \times 10^{-10}T_b^3 + 0,959468 \times 10^{28}/T_b^{13})^{-1}$$

$$V_c^o = [1 - (0,419869 - 0,505839a - 1,5643a^3 - 9481,70a^{14})]^{-8}$$

$$P_c^o = (3,83354 + 1,19629a^{1/2} + 34,888a + 36,1952a^2 + 104,193a^4)^2$$

$$SG^o = 0,843539 - 0,128624a - 3,36159a^3 - 13749a^{12}$$

και

$$\alpha = 1 - T_b/T_c^o$$

όπου :

T_c και T_b σε ($^{\circ}\text{R}$), P_c σε (psia) και SG η ειδική πυκνότητα του υγρού στους 60°F .

ΔSG_p : διόρθωση της ειδικής πυκνότητας για τον υπολογισμό της κρίσιμης πίεσης.

ΔSG_T : διόρθωση της ειδικής πυκνότητας για τον υπολογισμό της κρίσιμης θερμοκρασίας.

ΔSG_V : διόρθωση της ειδικής πυκνότητας για τον υπολογισμό του όγκου.

T_b : σημείο βρασμού, $^{\circ}\text{R}$.

2.2.4. Εφαρμογή των συσχετίσεων κρίσιμων ιδιοτήτων και ακεντρικού παράγοντα στην περίπτωση του πετρελαϊκού μίγματος του Κατάκολου

Η καταστατική εξίσωση που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της ογκομετρικής συμπεριφοράς του πετρελαϊκού μίγματος απαιτεί τις κρίσιμες ιδιότητες των συστατικών που αποτελούν το μίγμα. Οι κρίσιμες ιδιότητες των καθαρών ενώσεων του μίγματος υδρογονανθράκων του Κατάκολου από τον υδρογονάνθρακα CH₄ έως τον nC₁₀ ελήφθησαν από την βάση δεδομένων Reid et al (1977) και των nC₁₁ και nC₁₂ από τη βάση δεδομένων του Design Institute of Physical Properties (DIPPR) εκτός από το ομαδοποιημένο ψευδοσυστατικό (pseudo-component), C₁₃₊, όπως αυτό αποδίδεται από την εργαστηριακή ανάλυσή του και το οποίο αθροίζει όλους τους βαρύτερους υδρογονάνθρακες που εμπεριέχονται στο μίγμα από το συστατικό C₁₃ και μετά. Το ψευδοσυστατικό αυτό αποτελεί το 25,815% της συνολικής σύστασης του πετρελαϊκού μίγματος όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.1 που παρουσιάζεται η σύσταση του μίγματος ρευστών υδρογονανθράκων του Κατάκολου. Επίσης από την εργαστηριακή ανάλυση που είχε πραγματοποιηθεί είναι γνωστά το σημείο βρασμού (Tb) και η ειδική πυκνότητα (SG) του C₁₃₊. Τα αποτελέσματα της εφαρμογής των παραπάνω συσχετίσεων για την εκτίμηση των κρίσιμων ιδιοτήτων του (Tc, Pc, ω) του ψευδοσυστατικού C₁₃₊, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.1: Σύσταση Πετρελαϊκού Μίγματος Κατάκολου

Συστατικό	moles %
H ₂ S	11,245
CO ₂	7,010
N ₂	1,172
CH ₄	38,698
C ₂ H ₆	1,522
C ₃ H ₈	0,687
iC ₄	0,248
nC ₄	0,479
iC ₅	0,340
nC ₅	0,319
nC ₆	1,056
nC ₇	0,900

nC ₈	2,010
nC ₉	2,585
nC ₁₀	2,088
nC ₁₁	1,768
nC ₁₂	2.058
FC ₁₃₊	25,815

Πίνακας 2.2: Κρίσιμες Ιδιότητες του C₁₃₊ όπως υπολογίστηκαν από τις συσχετίσεις Twu, Lee Kesler και Riazi - Daubert .

Συσχέτιση	T _c (K)	P _c (atm)	ω
Riazi - Daubert	821,15	14,65	0,717
Lee – Kesler	814,97	15,38	0,814
Twu	826,49	16,26	0,733

Προκειμένου να αξιολογηθούν τα αποτελέσματα από την εφαρμογή των συσχετίσεων για την εκτίμηση των κρίσιμων ιδιοτήτων του ψευδοσυστατικού C₁₃₊, χρησιμοποιείται το λογισμικό Winprop, στο οποίο έχουν εισαχθεί όλα τα πειραματικά δεδομένα, όπως έχει προαναφερθεί, με στόχο να χρησιμοποιηθεί η καταστατική εξίσωση (straight prediction) για την πρόρρηση των πειραματικών δεδομένων. Η καταστατική εξίσωση χρησιμοποιήθηκε κάθε φορά με τις κρίσιμες ιδιότητες του C₁₃₊, που προέκυψαν από τις αντίστοιχες συσχετίσεις. Οι συντελεστές αλληλεπίδρασης που χρησιμοποιήθηκαν έχουν υπολογιστεί από την σχέση που προτείνει ο Prausnitz (1967) και η οποία έχει ως εξής:

$$k_{ij} = 1 - \left[\frac{2Vc_i^{1/6}Vc_j^{1/6}}{Vc_i^{1/3} + Vc_j^{1/3}} \right]^n$$

όπου :

Vc_i και Vc_j οι κρίσιμοι όγκοι των συστατικών i και j, αντιστοίχως (Prausnitz, 1967).

Οι τιμές των συντελεστών αλληλεπίδρασης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3 και είναι ίδιοι σε κάθε εφαρμογή της καταστατικής εξίσωσης. Επομένως οι παράμετροι οι οποίες

μεταβάλλονται είναι μόνο οι κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντας του ψευδοσυστατικού C_{13+} .

Πίνακας 2.3: Δυαδικό Συντελεστής Αλληλεπίδρασης από τη συσχέτιση Prausnitz (1967)

Δυαδικό Σύστημα	Τιμές k_{ij}	Δυαδικό Σύστημα	Τιμές k_{ij}	Δυαδικό Σύστημα	Τιμές k_{ij}
CH ₄ -N ₂	0,025	CH ₄ -CO ₂	0,105	CH ₄ - H ₂ S	0,07
C ₂ H ₆ -N ₂	0,01	C ₂ H ₆ -CO ₂	0,13	C ₂ H ₆ - H ₂ S	0,085
C ₃ H ₈ -N ₂	0,09	C ₃ H ₈ -CO ₂	0,125	C ₃ H ₈ - H ₂ S	0,08
iC ₄ -N ₂	0,095	iC ₄ -CO ₂	0,12	iC ₄ - H ₂ S	0,075
nC ₄ -N ₂	0,095	nC ₄ -CO ₂	0,115	nC ₄ - H ₂ S	0,075
iC ₅ -N ₂	0,1	iC ₅ -CO ₂	0,115	iC ₅ - H ₂ S	0,07
nC ₅ -N ₂	0,11	nC ₅ -CO ₂	0,115	nC ₅ - H ₂ S	0,07
nC ₆ -N ₂	0,11	nC ₆ -CO ₂	0,115	nC ₆ - H ₂ S	0,055
nC ₇ -N ₂	0,11	nC ₇ -CO ₂	0,115	nC ₇ - H ₂ S	0,05
nC ₈ -N ₂	0,11	nC ₈ -CO ₂	0,115	nC ₈ - H ₂ S	0,0495
nC ₉ -N ₂	0,11	nC ₉ -CO ₂	0,115	nC ₉ - H ₂ S	0,049
nC ₁₀ -N ₂	0,11	nC ₁₀ -CO ₂	0,115	nC ₁₀ - H ₂ S	0,0485
nC ₁₁ -N ₂	0,11	nC ₁₁ -CO ₂	0,115	nC ₁₁ - H ₂ S	0,0485
nC ₁₂ -N ₂	0,11	nC ₁₂ -CO ₂	0,115	nC ₁₂ - H ₂ S	0,0485
F ₁₃₊ -N ₂	0	FC ₁₃₊ -CO ₂	0	FC ₁₃₊ - H ₂ S	0

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 2.3 για τα δυαδικά συστήματα που συμμετέχει το ψευδοσυστατικό C₁₃₊ οι συντελεστές αλληλεπίδρασης έχουν την τιμή μηδέν καθώς δεν είναι γνωστός ο κρίσιμος όγκος του.

Στη συνέχεια εκτιμάται η πρόρρηση της πίεσης κορεσμού, καθώς και η πρόρρηση των λοιπών πειραματικών PVT δεδομένων που είναι διαθέσιμες από την ανάλυση του πετρελαϊκού μίγματος.

Στα Σχήματα 2.1 έως 2.2 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα (experimental data) για το πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (CCE) καθώς και τα αποτελέσματα της πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης σε τρεις περιπτώσεις, όταν χρησιμοποιούνται οι τιμές T_c, P_c και ω υπολογιζόμενες από τις συσχετίσεις του Twu, τις συσχετίσεις των Lee-Kesler καθώς και τις συσχετίσεις των Riazi- Daubert. Επιπλέον, υπολογίζεται το επί τις εκατό μέσο απόλυτο σφάλμα (Average Absolute Error, AAE%) από τη σχέση

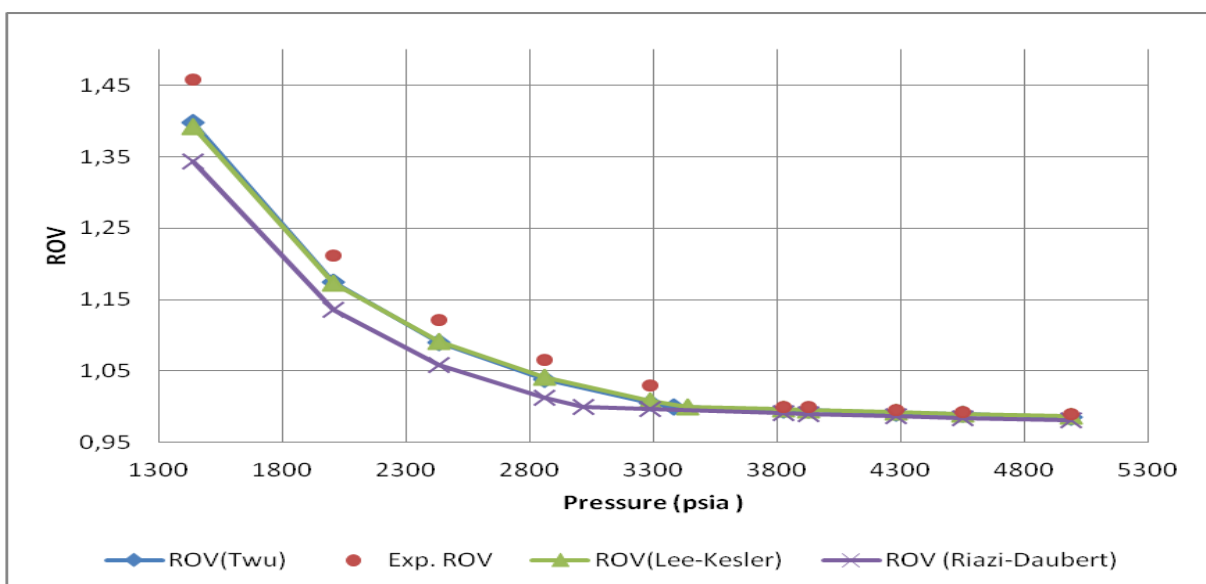
$$AAE\% = \frac{100}{NS} \sum \frac{|p_{exp} - p_{cal}|}{p_{exp}} \quad (2.13)$$

Όπου:

p_{exp}: η πειραματική τιμή

p_{cal}: η προρρημένη τιμή

NS: ο αριθμός των πειραματικών σημείων



Σχήμα 2.1: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (Relative Volume) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 2.1 προκύπτει ότι η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης είναι γενικά καλή και υστερεί σχετικά στις μεσαίες και στις χαμηλές πιέσεις. Η καταστατική εξίσωση περιγράφει με καλύτερη ακρίβεια τον σχετικό όγκο (relative volume) όταν οι τιμές T_c , P_c και ω του C_{13+} έχουν υπολογιστεί από τις συσχετίσεις του Twu και των Lee-Kesler σε σύγκριση με αυτές που υπολογίζονται με τη συσχέτιση των Riazi-Daubert.

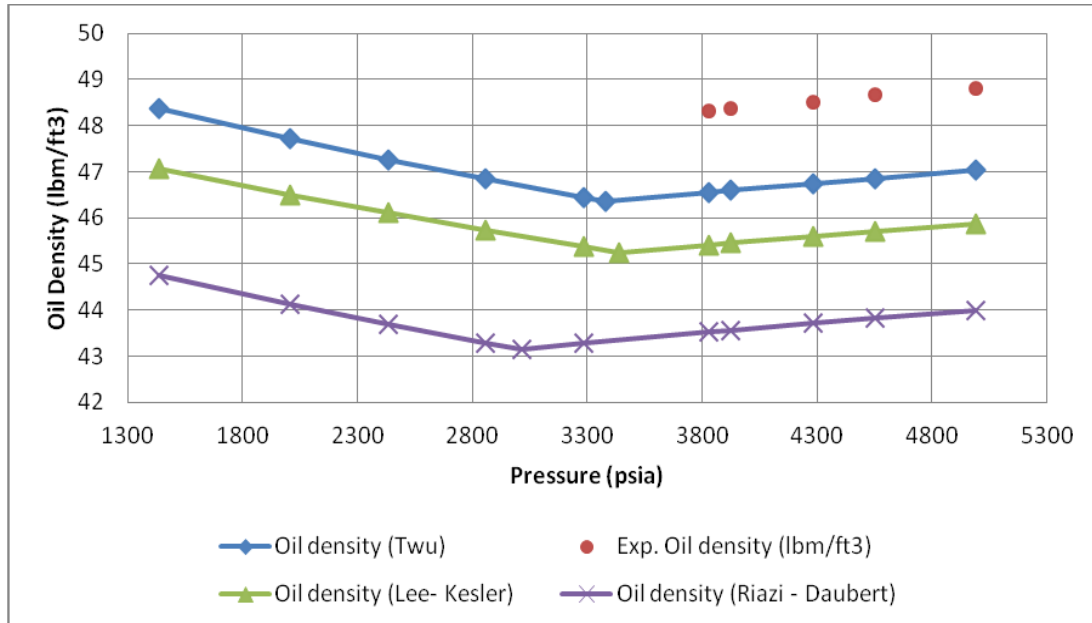
Το μέσο απόλυτο σφάλμα (AAE%) στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται οι κρίσιμες ιδιότητες όπως αυτές υπολογίστηκαν από τη συσχέτιση του Twu είναι 1,7%, από τη συσχέτιση των Lee-Kesler 1,66%, ενώ με τη συσχέτιση των Riazi- Daubert 3,24%.

Οι υπολογιζόμενες τιμές πίεσης κορεσμού σε κάθε περίπτωση δίνονται στον Πίνακα 2.4.

Πίνακας 2.4: Πρόρρηση Πίεσης Κορεσμού

	Twu	Lee-Kesler	Riazi - Daubert
Προρρημένη τιμή Πίεσης Κορεσμού (psia)	3378,96	3439,27	3013,78
Πειραματική τιμή Πίεσης Κορεσμού (psia)	3826,09		

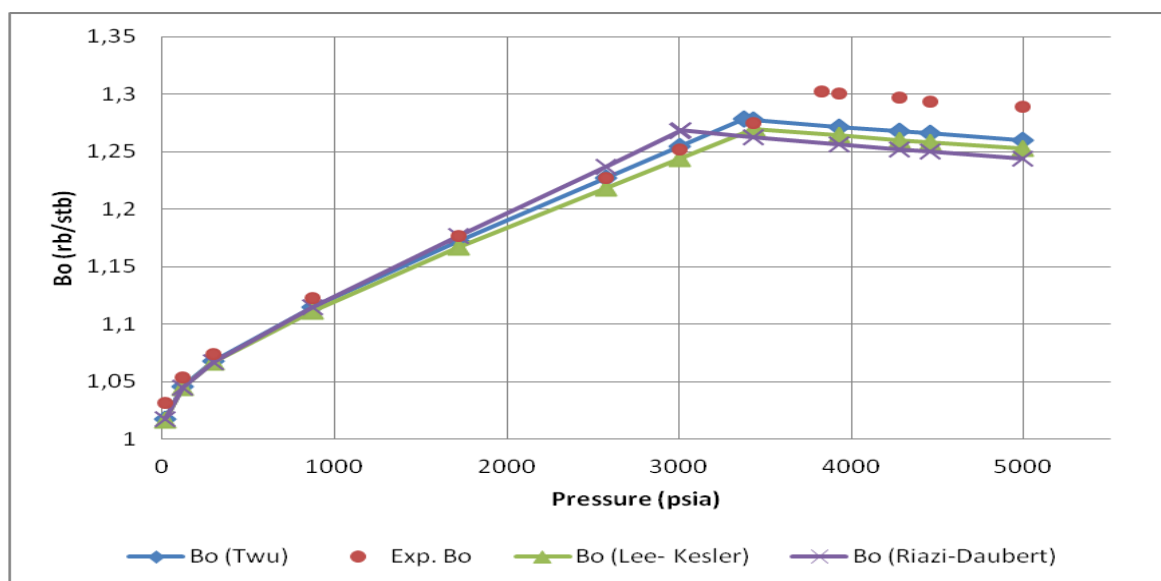
Από τον Πίνακα 2.4 παρατηρείται γενικώς υποεκτίμηση της πίεσης κορεσμού, γεγονός που οδηγεί και σε υποεκτίμηση των σχετικών όγκων σε πιέσεις χαμηλότερες της πίεσης κορεσμού (Σχήμα 2.1). Σχετικά καλύτερη είναι η πρόρρηση με βάσει τις συσχετίσεις των Twu και Lee –Kesler.



Σχήμα 2.2: (CCE) Μεταβολή πυκνότητας του πετρελαίου (oil density) συναρτήσει της πίεσης

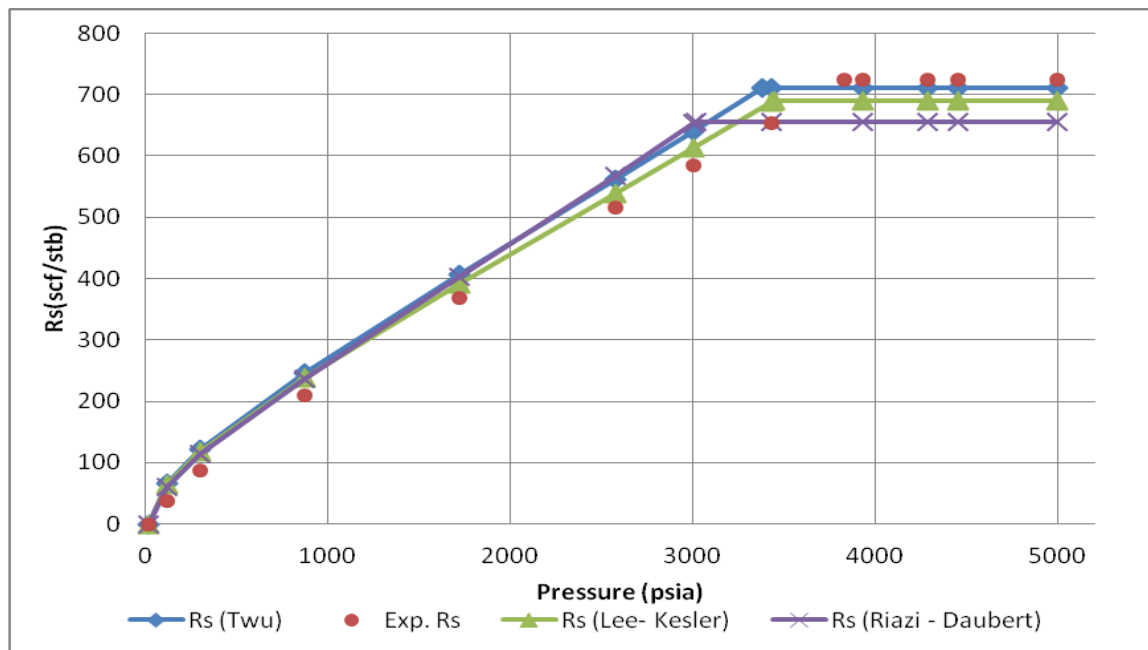
Από το Σχήμα 2.2 προκύπτει ότι εν γένει υποεκτιμώνται οι πυκνότητες της υγρής φάσης (πετρελαϊκής). Στο εύρος των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων, παρατηρείται ότι η καταστατική εξίσωση περιγράφει με καλύτερη ακρίβεια την πυκνότητα του πετρελαίου (oil density) όταν στο C_{13+} δίδονται τιμές T_c , P_c , ω όπως αυτές υπολογίστηκαν από την συσχέτιση του Twu. Στην περίπτωση αυτή το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) είναι 3,7% ενώ όταν χρησιμοποιούνται οι τιμές των Lee-Kesler 6% και Riazi Daubert 9,9%.

Στα Σχήματα 2.3 έως 2.8 παρουσιάζονται αντίστοιχα τα πειραματικά δεδομένα και τα αποτελέσματα της πρόρρησης για το πείραμα διαφορικής εκτόνωσης (DLE).



Σχήμα 2.3: (DLE) Συντελεστής μεταβολής όγκου πετρελαίου (Bo) συναρτήσει της πίεσης.

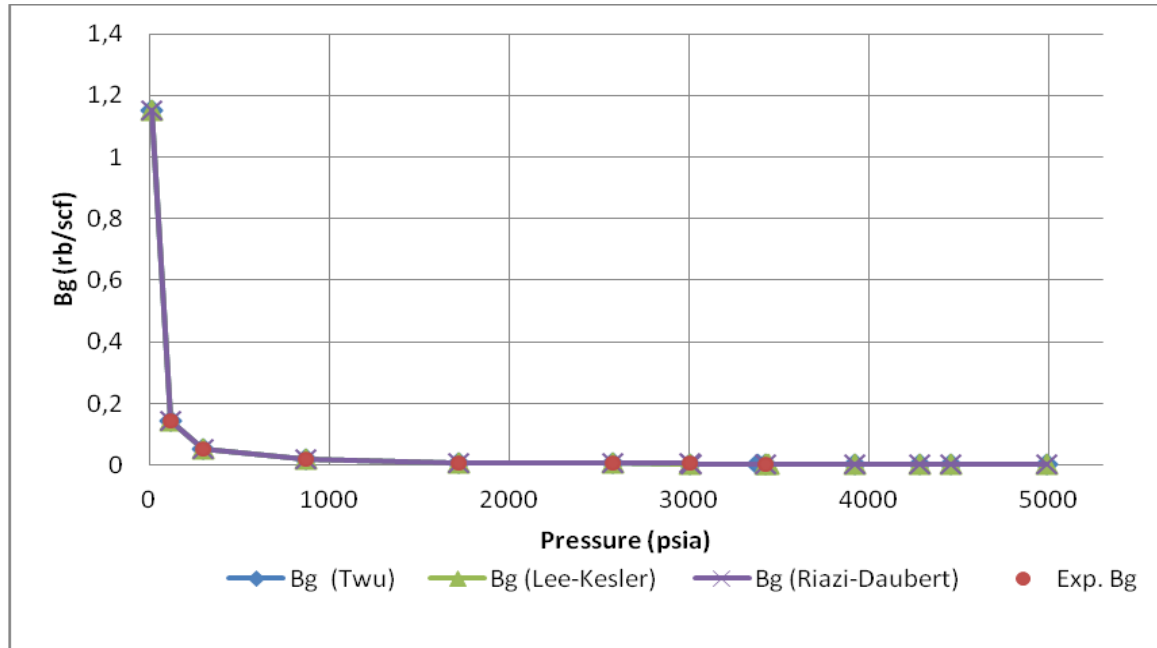
Όσον αφορά την παράμετρο B_o η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης είναι, σε κάθε περίπτωση, πολύ ικανοποιητική σε όλο το εύρος των πιέσεων. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) είναι της τάξης του 1,09% όταν οι τιμές T_c , P_c , ω του C_{13+} υπολογίζονται από τη συσχέτιση του T_{wu} , 1,47% από τη συσχέτιση των Lee-Kesler και 1,71% από τη συσχέτιση Riazi-Daubert. Η μη ακριβής προσέγγιση σε κάθε περίπτωση της πειραματικής πίεσης κορεσμού προκαλεί την μη ικανοποιητική προσέγγιση της καταστατικής στις υψηλές πιέσεις γεγονός το οποίο είναι ακόμη πιο εμφανές στην περίπτωση της χρήσης των τιμών των κρίσιμων ιδιοτήτων των Riazi-Daubert.



Σχήμα 2.4: (DLE) Μεταβολή του λόγου διαλελυμένου όγκου αερίου προς πετρέλαιο (R_s) συναρτήσει της πίεσης.

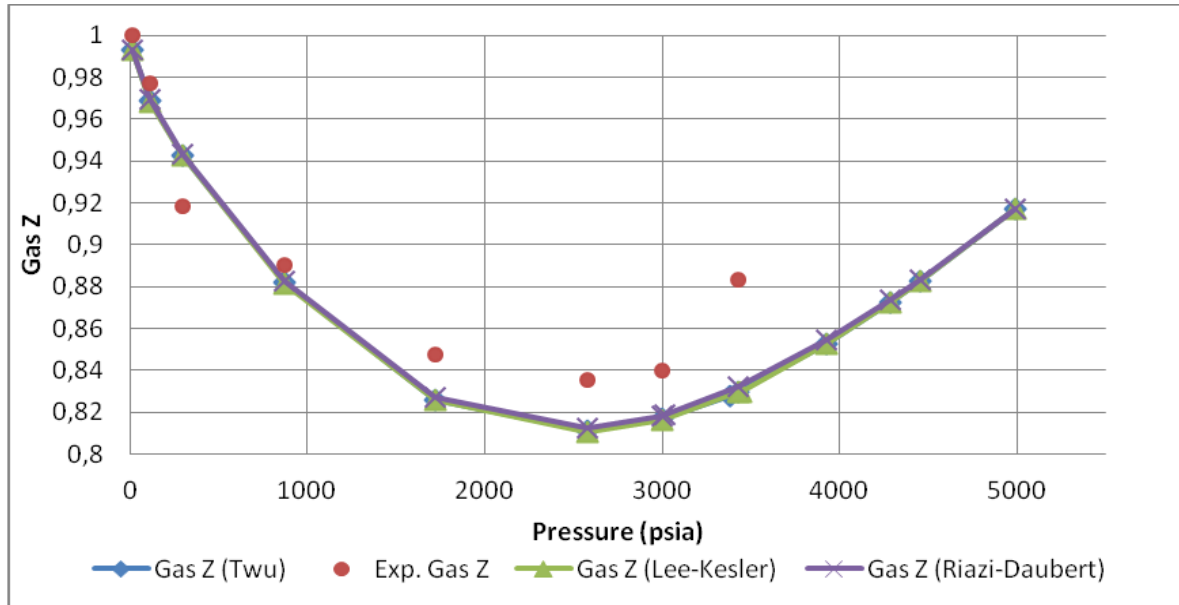
Όσον αφορά την παράμετρο R_s η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης είναι ανάλογη. Στις υψηλότερες πιέσεις, είναι ικανοποιητικότερη όταν χρησιμοποιούνται για T_c , P_c , ω του C_{13+} οι τιμές που υπολογίστηκαν από την συσχέτιση του T_{wu} , ενώ στις μεσαίες πιέσεις καλύτερη πρόρρηση επιτυγχάνεται όταν χρησιμοποιούνται οι τιμές T_c , P_c και ω όπως υπολογίστηκαν από την συσχέτιση των Lee - Kesler.

Το μέσο απόλυτο σφάλμα (AAE%) είναι 6,89% με τις τιμές του T_{wu} , 5,9% με τις τιμές των Lee-Kesler και 9,12% με τις τιμές των Riazi-Daubert.



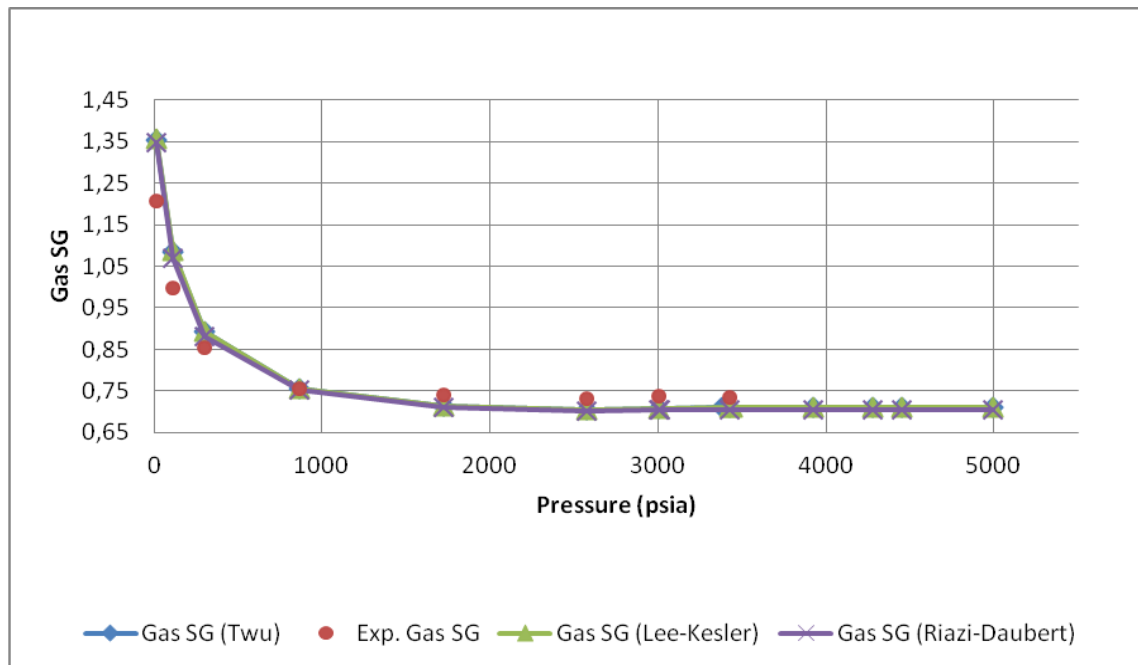
Σχήμα 2.5: (DLE) Συντελεστής μεταβολής όγκου του αερίου (B_g) συναρτήσει της πίεσης.

Η πρόρρηση των πειραματικών δεδομένων στην περίπτωση της παραμέτρου B_g , όπως παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.5, είναι πολύ ικανοποιητική. Το μέσο απόλυτο σφάλμα στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η συσχέτιση του Twu είναι 2,7% και στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται οι συσχετίσεις των Lee-Kesler και των Riazi-Daubert είναι 2,88%. Αξίζει να αναφερθεί σε αυτό το σημείο ότι η καταστατική εξίσωση PR παρουσιάζει μεγάλη ακρίβεια στην πρόρρηση ιδιοτήτων της αέριας φάσης των πετρελαϊκών μιγμάτων.



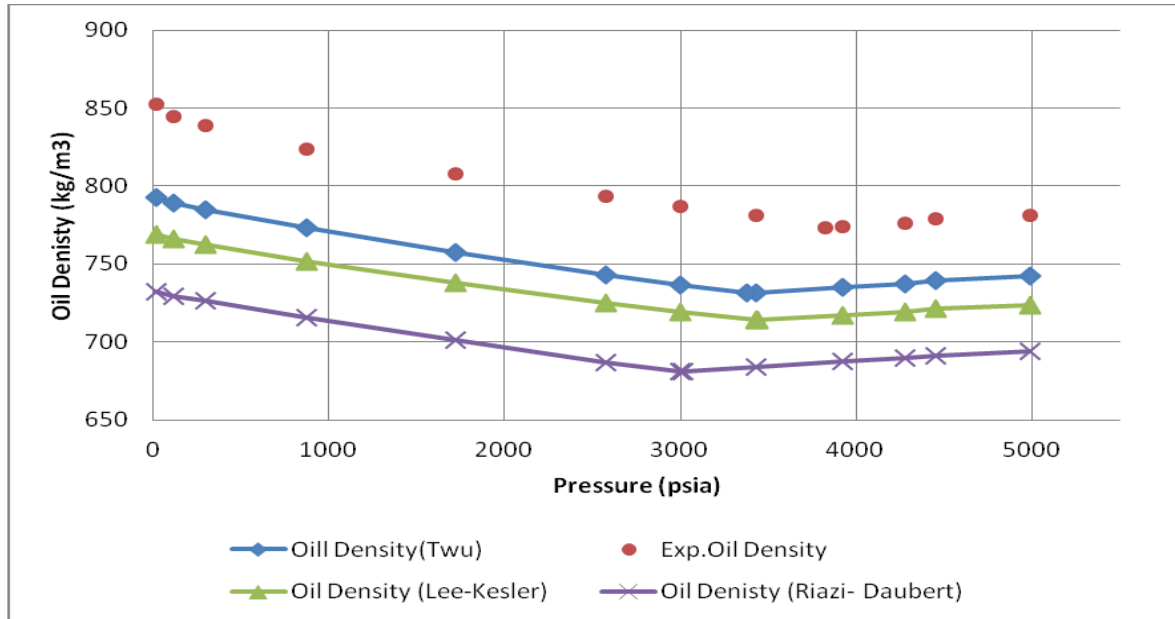
Σχήμα 2.6: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπίεστικότητας (Gas Compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης.

Όσον αφορά τον συντελεστή συμπίεστικότητας Z παρατηρείται ικανοποιητική πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης σε κάθε περίπτωση με μέσο απόλυτο σφάλμα (AAEP%) της τάξης του 2,4%.



Σχήμα 2.7: (DLE) Μεταβολή ειδικής πυκνότητας αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.

Στο Σχήμα 2.7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ειδικής πυκνότητας της αέριας φάσης. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) είναι 5% και στις τρεις περιπτώσεις.



Σχήμα 2.8: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (oil density) συναρτήσει της πίεσης.

Όπως έχει προαναφερθεί, αλλά και από το Σχήμα 2.8 προκύπτει η εγγενής η αδυναμία της καταστατικής εξίσωσης να περιγράψει την πυκνότητα της υγρής φάσης. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) είναι 7,01% όταν χρησιμοποιούνται τιμές T_c , P_c , ω όπως υπολογίστηκαν από την συσχέτιση του Twu, 9,83% από την συσχέτιση των Lee-Kesler, και 14,14% από τη συσχέτιση των Riazi – Daubert.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι οι τρεις διαφορετικές προσεγγίσεις εκτίμησης των T_c , P_c και ω του ψευδοσυστατικού C_{13+} παρέχουν σχεδόν ισοδύναμα αποτελέσματα με τις συσχετίσεις των Twu και Lee - Kesler να υπερτερούν σχετικά. Ως εκ τούτου, για τη συνέχεια της παρούσας εργασίας επελέγη η μελέτη να συνεχισθεί με τις τιμές T_c , P_c και ω που υπολογίστηκαν από τις δύο τελευταίες συσχετίσεις.

2.3. Δυαδικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης (Binary Interaction Parameters)

Οι καταστατικές εξισώσεις εφαρμόζονται σε πολυσυστατικά συστήματα με την χρήση των κανόνων ανάμιξης (mixing rules) για τον προσδιορισμό των παραμέτρων των μιγμάτων. Οι παράμετροι των καταστατικών εξισώσεων θεωρείται ότι αναπαριστούν τις ελκτικές και απωστικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων. Γι' αυτό οι κανόνες ανάμιξης πρέπει να περιγράφουν τις επικρατούσες δυνάμεις μεταξύ των μορίων διαφορετικών ενώσεων που αποτελούν το μίγμα.

Οι παράμετροι a , b της καταστατικής εξίσωσης Peng – Robinson στην περίπτωση ανάμιξης N καθαρών ενώσεων, όπου το ποσοστό του συστατικού i είναι z_i , καθορίζεται από τους κανόνες ανάμιξης ως εξής:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N z_i z_j a_{ij}$$

και

$$b = \sum_{i=1}^N z_i b_i$$

Όπου ο όρος a_{ij} εκφράζεται πειραματικά ή εμπειρικά μέσω των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (BIPS, k_{ij}) που χαρακτηρίζει το δυαδικό σύστημα που αποτελείται από το συστατικό i και το συστατικό j σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j}$$

Συνεπώς, βασικό στοιχείο για τη σωστή πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων σε πολυσυστατικά μίγματα με τη χρήση καταστατικών εξισώσεων, αποτελούν οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (Binary Interaction Parameters, BIPS ή k_{ij}), οι οποίοι υπεισέρχονται στον υπολογισμό του ελκτικού όρου a_{ij} των κανόνων ανάμιξης της καταστατικής εξίσωσης.

Όταν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στο μέγεθος και τον τύπο των μορίων του μίγματος, κυρίως σε μίγματα που περιέχουν μεθάνιο, οι συντελεστές αλληλεπίδρασης έχουν μεγάλη σημασία. Επίσης οι συντελεστές αλληλεπίδρασης είναι απαραίτητοι στην περίπτωση παρουσίας ενώσεων μη υδρογονανθράκων σε ένα μίγμα, όπως CO_2 , H_2S , N_2 κλπ, όπως και

συμβαίνει στην περίπτωση του πετρελαϊκού μίγματος του ταμιευτήρα του Κατάκολου. Συνήθως αυτοί οι συντελεστές προκύπτουν απευθείας από πειραματικά δεδομένα ισορροπίας δυαδικών συστημάτων. Ο καθορισμός των τιμών των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης μαζί με τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων των ψευδοσυστατικών συστατικών του μίγματος αποτελεί πιθανά και τη μεγαλύτερη δυσκολία στη χρήση των καταστατικών εξισώσεων.

Αν και σε πρώτη προσέγγιση θεωρείται ότι οι συντελεστές αλληλεπίδρασης είναι ανεξάρτητοι της πίεσης και της θερμοκρασίας, στην πραγματικότητα αποτελούν συναρτήσεις της θερμοκρασίας, όπως αποδεικνύεται και από την πρόρρηση των πειραματικών δεδομένων δυαδικών συστημάτων σε διάφορες θερμοκρασίες και πιέσεις.

Η σημασία των συντελεστών αλληλεπίδρασης στην αποτελεσματική χρήση και λειτουργία των καταστατικών εξισώσεων αλλά και η ανάγκη να υπάρχουν διαθέσιμες οι σχετικές πληροφορίες (τιμές k_{ij}) για κάθε σύστημα ενδιαφέροντος, οδήγησε πολλούς ερευνητές στην ανάπτυξη γενικευμένων συσχετίσεων προσδιορισμού τιμών k_{ij} για διάφορα δυαδικά συστήματα. Εφόσον η επίδραση ενός τρίτου ή και περισσότερων μορίων θεωρείται αμελητέα στην αλληλεπίδραση μεταξύ δύο μορίων, οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης θεωρείται ότι έχουν ισχύ σε πολυσυστατικά συστήματα.

Οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης μεταξύ υδρογονανθράκων με μικρή διαφορά μεγέθους λαμβάνουν τιμή μηδέν, αλλά οι τιμές k_{ij} για συστήματα μη υδρογονανθράκων – υδρογονανθράκων καθώς και για ελαφρείς - βαρείς υδρογονάνθρακες παίρνουν τιμές διαφορετικές του μηδενός.

Διάφορες συσχετίσεις για τον υπολογισμό των k_{ij} για δυαδικά συστήματα nonHC-HC και υδρογονανθράκων - υδρογονανθράκων HC-HC για καταστατικές εξισώσεις όπως η Peng – Robinson και η SRK έχουν προταθεί. Η πιο ευρέως χρησιμοποιημένη συσχέτιση αποτελεί η συσχέτιση του Prausnitz (1967) και η οποία έχει τη μορφή :

$$k_{ij} = 1 - \left[\frac{2Vc_i^{1/6}Vc_j^{1/6}}{Vc_i^{1/3} + Vc_j^{1/3}} \right]^n \quad (2.14)$$

όπου :

Vc_i και Vc_j οι κρίσιμοι όγκοι των συστατικών i και j , αντιστοίχως (Prausnitz, 1967).

Η εξίσωση του Prausnitz έχει χρησιμοποιηθεί έως τώρα στα αποτελέσματα που έχουν παρουσιαστεί στο μέρος 2.2 της παρούσας εργασίας, όπου διερευνήθηκαν οι συσχετίσεις για τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα του C_{13+} . Δεδομένου όμως ότι η τιμή του συντελεστή αλληλεπίδρασης του C_{13+} με τα N_2 , CO_2 και H_2S παίρνει την τιμή 0 κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθούν επιπλέον και πρόσφατα αναπτυγμένες γενικευμένες συσχετίσεις για τον προσδιορισμό των k_{ij} , σε σύγκριση με αυτές που προκύπτουν από την εξίσωση του Prausnitz σε συνδυασμό και με τη χρήση τόσο της συσχέτισης του Twu όσο και των Lee-Kesler.

Δεδομένου ότι το υπό μελέτη πετρελαϊκό μίγμα περιέχει CO_2 , H_2S , N_2 και βεβαίως CH_4 , σε σημαντικές συγκεντρώσεις, χρησιμοποιήθηκαν οι συσχετίσεις που αναφέρονται αναλυτικά στη συνέχεια για τα δυαδικά συστήματα των ενώσεων αυτών με τις άλλες ενώσεις υδρογονανθράκων (HC).

Δυαδικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης N_2 - HC

Για τον υπολογισμό των συντελεστών αλληλεπίδρασης δυαδικών συστημάτων N_2 -HC χρησιμοποιήθηκε η συσχέτιση των Tassios et al, (1994), στην οποία οι συντελεστές αλληλεπίδρασης N_2 (i) / HC (j) είναι συνάρτηση της ανηγμένης θερμοκρασίας του αζώτου ($Tr(i)N_2$) και του ακεντρικού παράγοντα του εκάστοτε υδρογονάνθρακα (ω_j). Η προτεινόμενη συσχέτιση σύμφωνα με τη μελέτη μπορεί επιτυχώς να χρησιμοποιηθεί για την καταστατική εξίσωση Peng - Robinson (PR), το εύρος εφαρμογής της είναι για πιέσεις μικρότερες των 500 bar, συνεπώς, εμπίπτει στις συνθήκες που επικρατούν στον ταμιευτήρα για το υπό μελέτη πετρελαϊκό μίγμα.

Η συσχέτιση έχει τη μορφή:

$$k_{ij}^{cal} = Q(\omega_j) - \frac{T_{ri}^2 + A(\omega_j)}{T_{ri}^3 + C(\omega_j)} \quad (2.15)$$

Όπου :

$$Q(\omega_j) = \frac{Q_2}{\omega_j} + Q_1\omega_j + Q_0$$

$$A(\omega_j) = A_1\omega_j + A_0$$

$$C(\omega_j) = C_1\omega_j + C_0$$

Όπου: Q, A, C :παράμετροι των οποίων οι τιμές δίνονται στον Πίνακα 2.4 για τα συστήματα N₂-HC

ω_j : ακεντρικός παράγοντας του συστατικού j

T_{ri} : ανηγμένη θερμοκρασία συστατικού i (N₂).

Πίνακας 2.5: Παράμετροι συσχέτισης (Tassios et al, 1994)

Q	Τιμή	A	Τιμή	C	Τιμή
Q ₀	3,09785 x 10 ⁻¹	A ₀	6,98737	C ₀	9,55783
Q ₁	-3,28572 x 10 ⁻²	A ₁	7,54008	C ₁	1,94591 x 10 ²
Q ₂	3,93074 x 10 ⁻³				

Στον Πίνακα 2.6 παρουσιάζονται οι τιμές k_{ij} οι οποίες προέκυψαν από την χρήση της παραπάνω συσχέτισης.

Πίνακας 2.6: Δυναμικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης N₂-Υδρογονανθράκων (HC)

Διαδικό Σύστημα	k _{ij}
CH ₄ -N ₂	0,0311
C ₂ H ₆ -N ₂	0,033552
C ₃ H ₈ -N ₂	0,068073
iC ₄ -N ₂	0,080697
nC ₄ -N ₂	0,088698
iC ₅ -N ₂	0,102666
nC ₅ -N ₂	0,11113
nC ₆ -N ₂	0,124496
nC ₇ -N ₂	0,137382
nC ₈ -N ₂	0,14546
nC ₉ -N ₂	0,153171
nC ₁₀ -N ₂	0,159001
nC ₁₁ -N ₂	0,163307
nC ₁₂ -N ₂	0,167477

FC ₁₃₊ (Twu) -N ₂	0,177276
FC ₁₃₊ (Lee-Kesler) -N ₂	0,180438

Διαδικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης. CO₂-HC

Για τον υπολογισμό των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (k_{ij}) συστημάτων CO₂/n-αλκανίων χρησιμοποιήθηκε η γενικευμένη συσχέτιση των Kordas et al, (1993). Η συσχέτιση αναπτύχθηκε για την τροποποιημένη καταστατική εξίσωση Peng - Robinson (t-mPR), όμως μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά και με την απλή καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR EoS). Στην παραπάνω μελέτη οι δυαδικοί συντελεστές προκύπτουν ως συνάρτηση της ανηγμένης θερμοκρασίας του CO₂(T_{ri}) και τον ακεντρικό παράγοντα των αλκανίων (ω_j).

Η συσχέτιση έχει τη μορφή :

$$k_{ij} = a(\omega_j) + b(\omega_j)T_{ri} + c(\omega_j)T_{ri}^3 \quad (2.16)$$

Όπου :

$$a(\omega_j) = a_1 + a_2\omega_j + a_3\omega_j^2$$

$$b(\omega_j) = b_1 + b_2\omega_j + b_3\omega_j^3$$

$$c(\omega_j) = c_1 + c_2\omega_j + c_3/\omega_j$$

Οι τιμές των παραμέτρων a_{1-3} , b_{1-3} και c_{1-3} των παραπάνω εξισώσεων δίνονται στον Πίνακα 2.7 :

Πίνακας 2.7: Παράμετροι συσχέτισης (Kordas et al, 1993)

Παράμετρος	Τιμή	Παράμετρος	Τιμή	Παράμετρος	Τιμή
a_1	0,09100	b_1	-0,02417	c_1	0,00651
a_2	0,36755	b_2	-0,35714	c_2	0,01032
a_3	-0,16122	b_3	0,13302	c_3	0,01002

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν χρησιμοποιώντας την παραπάνω συσχέτιση δίδονται στον Πίνακα 2.8.

Πίνακας 2.8: Δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης CO₂-Υδρογονανθράκων

Δυαδικό Σύστημα	Τιμές k_{ij}
CH ₄ -CO ₂	0,1
C ₂ H ₆ -CO ₂	0,13
C ₃ H ₈ -CO ₂	0,155929
iC ₄ -CO ₂	0,14414
nC ₄ -CO ₂	0,137507
iC ₅ -CO ₂	0,127092
nC ₅ -CO ₂	0,121339
nC ₆ -CO ₂	0,112857
nC ₇ -CO ₂	0,105099
nC ₈ -CO ₂	0,100281
nC ₉ -CO ₂	0,09557
nC ₁₀ -CO ₂	0,091822
nC ₁₁ -CO ₂	0,088866
nC ₁₂ -CO ₂	0,085758
FC ₁₃₊ (Twu) -CO ₂	0,076456
FC ₁₃₊ (Lee- Kesler) -CO ₂	0,072055

Όσον αφορά στο δυαδικό σύστημα CO₂ - CH₄ επειδή η θερμοκρασία του ταμειυτήρα (420,15K) είναι εκτός των ορίων εφαρμογής της συσχέτισης (193-283 °K), προτείνεται από τους ερευνητές η χρήση της τιμής $k_{ij} = 0,1$.

Δυαδικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης H₂S-HC.

Για τον υπολογισμό των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (k_{ij}) συστημάτων H₂S/HC χρησιμοποιήθηκε η συσχέτιση των Magoulas et al, (2000). Η προτεινόμενη γενικευμένη συσχέτιση μπορεί επιτυχώς να χρησιμοποιηθεί με την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR EoS) και έχει δώσει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Επιπροσθέτως, έχει χρησιμοποιηθεί σε πιέσεις έως 6000 psia οπότε μπορεί επιτυχώς να

χρησιμοποιηθεί και στην περίπτωση του μίγματος υδρογονανθράκων του ταμειυτήρα του Κατάκολου.

Στη συσχέτιση χρησιμοποιείται ο ακεντρικός παράγοντας του εκάστοτε υδρογονάνθρακα στο δυαδικό σύστημα H_2S-HC για τον υπολογισμό του δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης του συστήματος:

$$k_{ij} = 0,1029 - 0,1498\omega \quad (2.17)$$

Τα αποτελέσματα τα οποία προέκυψαν, από τη χρήση της παραπάνω συσχέτισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.9.

Πίνακας 2.9: Δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}) H_2S - Υδρογονανθράκων (HC)

Δυαδικό Σύστημα	Τιμές k_{ij}
$CH_4 - H_2S$	0,101708
$C_2H_6 - H_2S$	0,088298
$C_3H_8 - H_2S$	0,080252
$iC_4 - H_2S$	0,076676
$nC_4 - H_2S$	0,074143
$iC_5 - H_2S$	0,069077
$nC_5 - H_2S$	0,065501
$nC_6 - H_2S$	0,058796
$nC_7 - H_2S$	0,050601
$nC_8 - H_2S$	0,044194
$nC_9 - H_2S$	0,036744
$nC_{10} - H_2S$	0,02989
$nC_{11} - H_2S$	0,023885
$nC_{12} - H_2S$	0,017016
$FC_{13+} (Twu) - H_2S$	-0,00638
$FC_{13+} (Lee-Kesler) - H_2S$	-0,01844

Δυαδικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης CH_4-HC .

Το μεθάνιο (CH_4) είναι συστατικό που υπάρχει συνήθως σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε μίγματα υδρογονανθράκων. Ο σωστός υπολογισμός των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης συστημάτων μεθανίου - υδρογονανθράκων, αφού το μεθάνιο αποτελεί

ένα μεγάλο ποσοστό του πετρελαϊκού μίγματος, συνδράμει στη σωστή πρόρρηση της ισορροπίας φάσεων σε πολυσυστατικά μίγματα. Για τον υπολογισμό των συντελεστών αλληλεπίδρασης CH_4/HC χρησιμοποιήθηκε η συσχέτιση των Kordas et al, (1995). Σύμφωνα με τους ερευνητές η γενικευμένη συσχέτιση μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς με την καταστατική εξίσωση Peng-Robinson (PR EoS) καθώς και για δυαδικά συστήματα μεθανίου με n- αλκάνια έως n-C₄₀.

Στην εργασία των Kordas et al. προτείνονται δύο μορφές συσχετίσεων για τον υπολογισμό των συντελεστών αλληλεπίδρασης συναρτήσει του ακεντρικού παράγοντα, ανάλογα με τον αριθμό ατόμων άνθρακα του υδρογονάνθρακα :

Για $CN \leq 20$

$$k_{ij} = -0,13409\omega + 2,28543\omega^2 - 7,61455\omega^3 + 10,46565\omega^4 - 5,2351\omega^5 \quad (2.18)$$

Για $CN > 20$

$$k_{ij} = -0,04633 - 0,04367 \ln \omega \quad (2.19)$$

Όπου CN ο αριθμός των ατόμων άνθρακα.

Χρησιμοποιώντας την παραπάνω συσχέτιση για $CN \leq 20$ υπολογίστηκαν οι συντελεστές αλληλεπίδρασης για όλα τα δυαδικά συστήματα CH_4-HC του πετρελαϊκού μίγματος, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.10.

Πίνακας 2.10: Δυαδικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης (k_{ij}) CH_4 -Υδρογονανθράκων (HC)

Δυαδικό Σύστημα	Τιμές k_{ij}
$CH_4 - CH_4$	0
$C_2H_6 - CH_4$	0,002559693
$C_3H_8 - CH_4$	0,010841808
$iC_4 - CH_4$	0,014838668
$nC_4 - CH_4$	0,01762826
$iC_5 - CH_4$	0,02289286
$nC_5 - CH_4$	0,026241007
$nC_6 - CH_4$	0,031516
$nC_7 - CH_4$	0,036183443
$nC_8 - CH_4$	0,038718755
$nC_9 - CH_4$	0,040906081

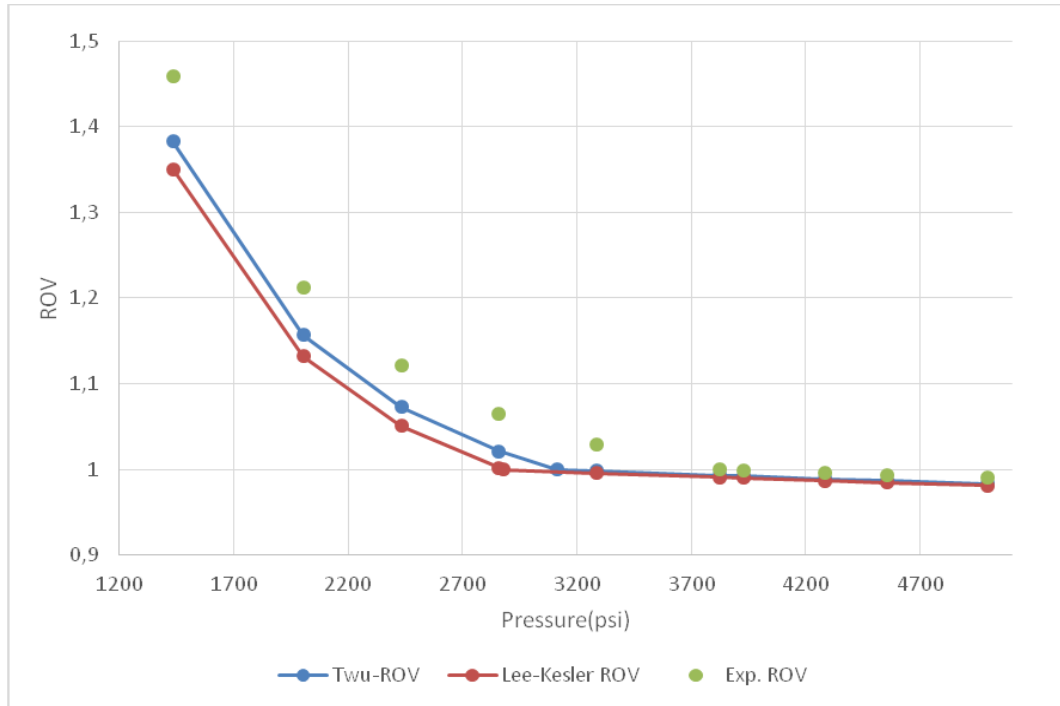
nC ₁₀ - CH ₄	0,042628728
nC ₁₁ - CH ₄	0,044150438
nC ₁₂ - CH ₄	0,0459539
FC ₁₃₊ (Twu) - CH ₄	-0,032791166
FC ₁₃₊ (Lee-Kesler)- CH ₄	-0,037361458

Με βάση τις τιμές των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα όπως προκύπτουν από τις συσχετίσεις του Twu και των Lee-Kesler (Πίνακας 2.2) το ψευδοσυστατικό C₁₃₊ μπορεί να εκτιμηθεί ότι βρίσκεται μεταξύ C₁₃ και C₁₈. Ως εκ τούτου χρησιμοποιήθηκε κατ' αρχήν η μορφή της συσχέτισης για CN≤20. Όμως, οι προκύπτουσες τιμές (Πίνακας 2.8) είναι αρνητικές και οδηγούν σε αποτυχία πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης, Ως εκ τούτου, εναλλακτικά, εφαρμόστηκε η μορφή της συσχέτισης για CN>20 και οι τιμές k_{ij} που υπολογίστηκαν δίδονται στον Πίνακα 2.9

Πίνακας 2.11: Δυαδικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης (k_{ij}) CH₄-C₁₃₊

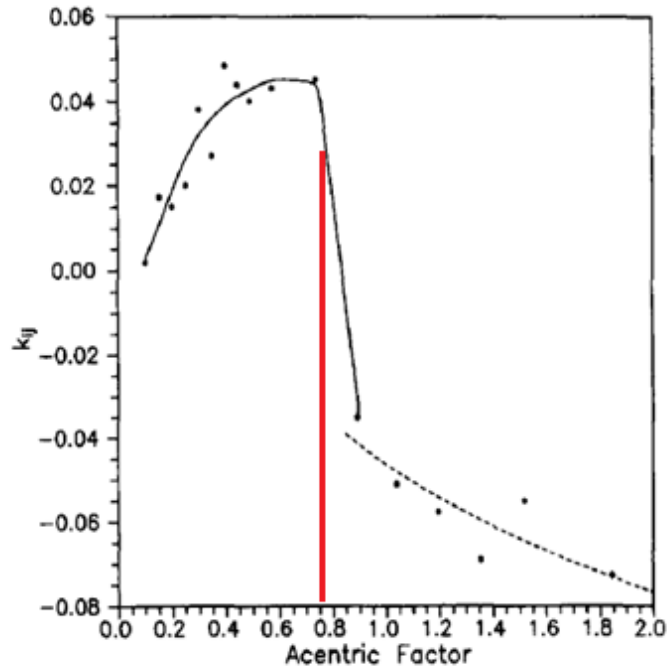
Δυαδικό Σύστημα	Τιμές k _{ij}
FC ₁₃₊ (Twu)	0,044195
FC ₁₃₊ (Lee-Kesler)	0,021962

Για τη διερεύνηση της αξιοπιστίας της ως άνω μεθοδολογίας εφαρμόστηκε η καταστατική εξίσωση στην πρόρρηση του σχετικού όγκου συναρτήσει της πίεσης στο πείραμα CCE και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.12.



Σχήμα 2.9: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου (*relative volume*) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 2.12 είναι εμφανές ότι με τη χρήση δυαδικού συντελεστή αλληλεπίδρασης k_{ij} $\text{CH}_4\text{-C}_{13+}$, που υπολογίστηκε από τη συσχέτιση των Kordas et. al για $\text{CN}>20$ η καταστατική εξίσωση αδυνατεί να εκτιμήσει επιτυχώς την πίεση κορεσμού. Η υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού είναι 2878,18 psia όταν στα T_c, P_c, ω έχουν δοθεί οι τιμές από τη συσχέτιση των Lee - Kesler και 3114,44 psia όταν έχουν δοθεί οι τιμές από τη συσχέτιση του Twu, ενώ οι αποκλίσεις από την πειραματική πίεση κορεσμού είναι 18,6% και 24,8% αντίστοιχα. Αυτό πιθανά να οφείλεται στο τμήμα της ασυνέχειας των πειραματικών δεδομένων όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.13.



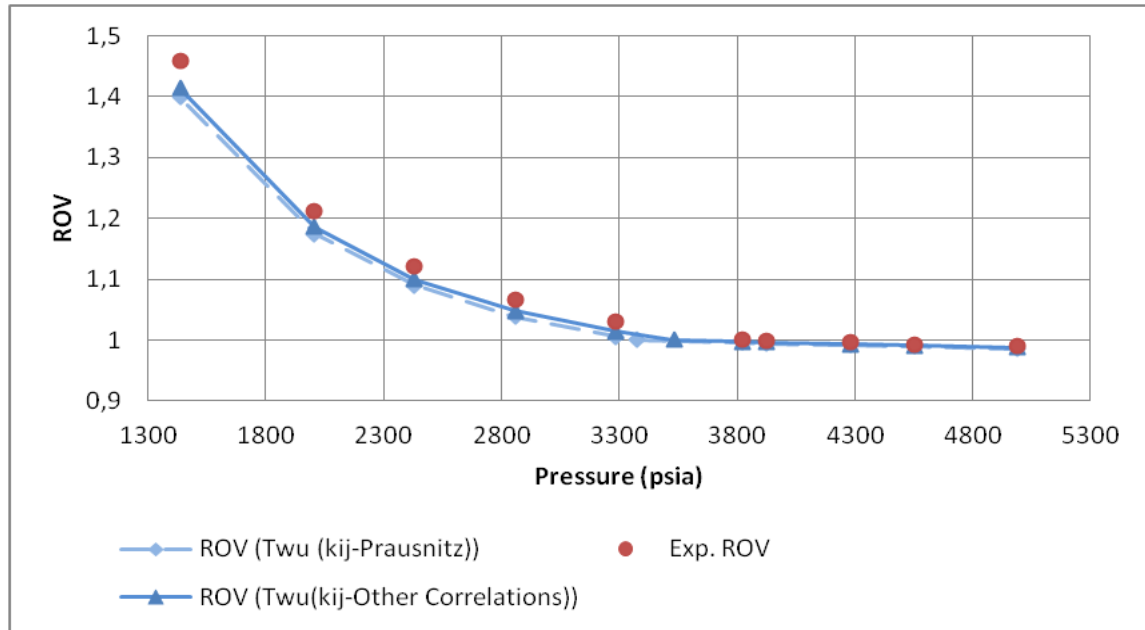
Σχήμα 2.10: Τιμές δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης (k_{ij}) συναρτήσει του ακεντρικού παράγοντα (ω)(Kordas et al. (1995))

Δεδομένης της αδυναμίας που προαναφέρθηκε επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί η τιμή δυαδικών συντελεστών για το δυαδικό σύστημα $\text{CH}_4\text{-C}_{13+}$ εκείνη η οποία υπολογίζεται από τη σχέση του Prausnitz (1967) (Πίνακας 2.10).

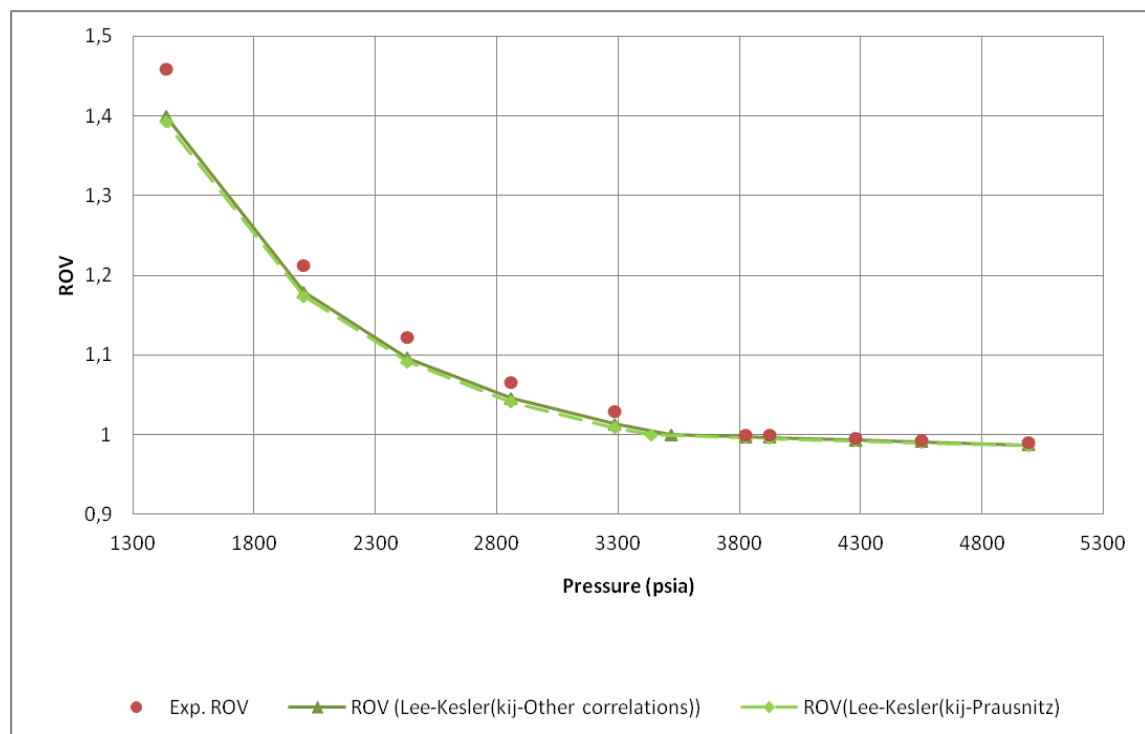
Πίνακας 2.12: Δυαδικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης $\text{CH}_4\text{-C}_{13+}$

Δυαδικό Σύστημα	Τιμές k_{ij}
$\text{CH}_4\text{-C}_{13+}$ (Twu)	0,07982941
$\text{CH}_4\text{-C}_{13+}$ (Lee-Kesler)	0,08074256

Με βάση τα προαναφερθέντα, στα Σχήματα 2.14 έως 2.23 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα (experimental data) για το πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (CCE), τα αποτελέσματα της πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης όταν όλες οι τιμές των συντελεστών αλληλεπίδρασης έχουν υπολογιστεί από τη σχέση του Prausnitz καθώς και η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης κατόπιν της εισαγωγής των υπολογιζόμενων τιμών k_{ij} από τις γενικευμένες συσχετίσεις που παρουσιάζονται στην ενότητα αυτή.

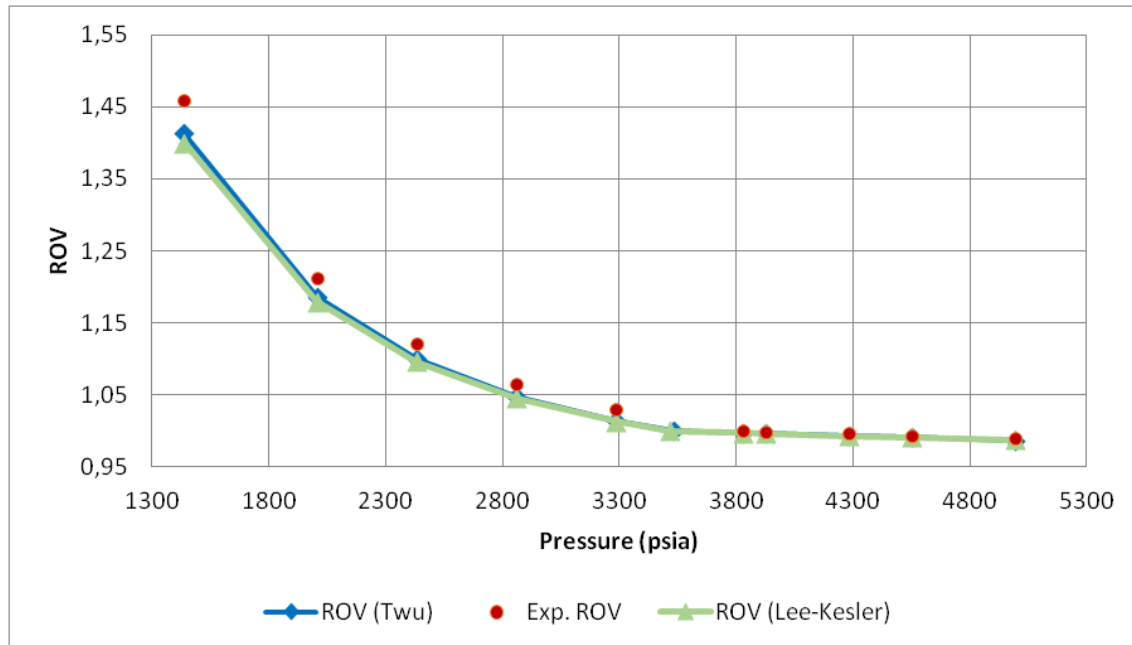


Σχήμα 2.11: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (*relative volume*) συναρτήσει της πίεσης.



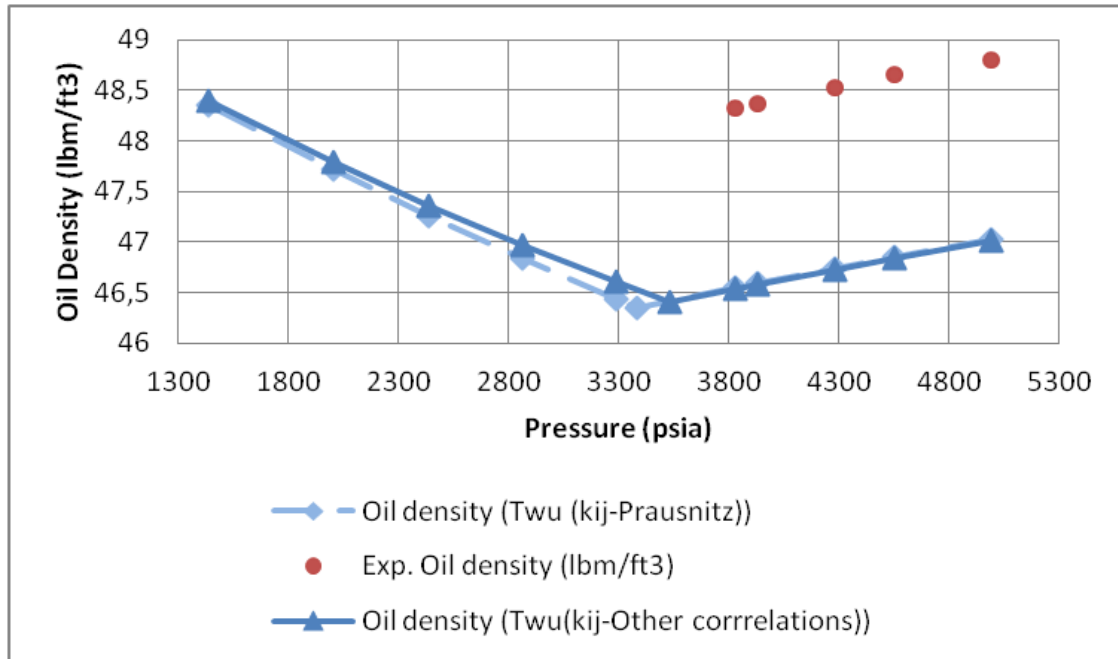
Σχήμα 2.12: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (*relative volume*) συναρτήσει της πίεσης.

Από τα Σχήματα 2.11 και 2.12 προκύπτει ότι τα k_{ij} από τις γενικευμένες συσχετίσεις προσδίδουν γενικά μια καλύτερη πρόρρηση σε όλο το εύρος των πιέσεων, συγκριτικά με εκείνες του Prausnitz.

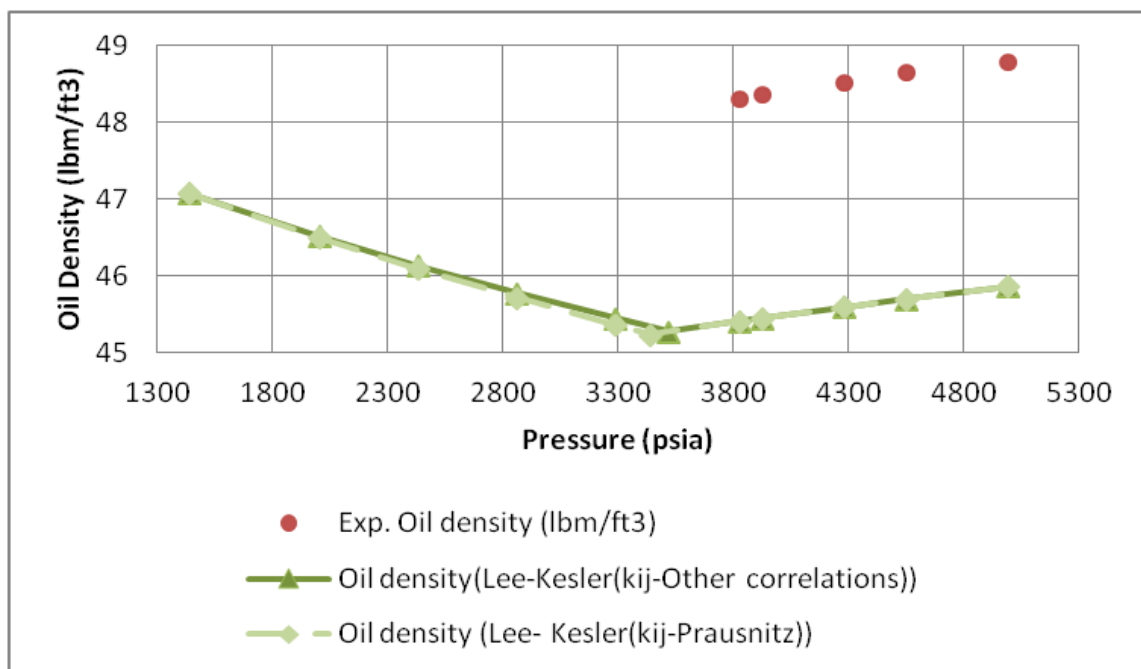


Σχήμα 2.13: (CCE) Μεταβολή σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 2.13 προκύπτει ότι η καταστατική εξίσωση χρησιμοποιώντας k_{ij} από τις γενικευμένες συσχετίσεις βάσει των κρίσιμων ιδιοτήτων και του ακεντρικού παράγοντα για το C_{13+} που υπολογίστηκαν από τις συσχετίσεις των Twu και Lee – Kesler, περιγράφει, σε κάθε περίπτωση, ικανοποιητικά τον σχετικό όγκο (relative volume) συναρτήσει της πίεσης. Η υπολογιζόμενη τιμή του σημείου κορεσμού είναι 3533,06 psia όταν για τα T_c , P_c , ω χρησιμοποιούνται οι συσχετίσεις του Twu και έχει απόκλιση της τάξεως του 7,66% από την πειραματική τιμή κορεσμού. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (AAE) είναι 1,2%. Όταν χρησιμοποιούνται οι συσχετίσεις των Lee-Kesler η υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού είναι 3518,45 psia (απόκλιση 8% από την πειραματική πίεση κορεσμού) και το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) είναι 1,4%.

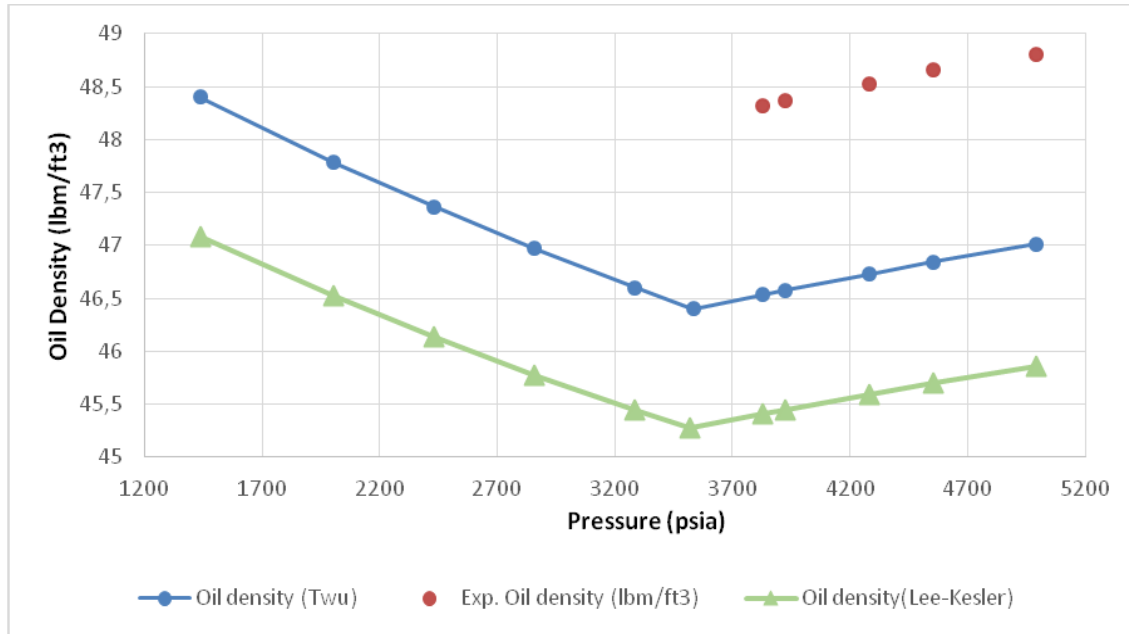


Σχήμα 2.14: (CCE) Μεταβολή της Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.



Σχήμα 2.15: (CCE) Μεταβολή της Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.

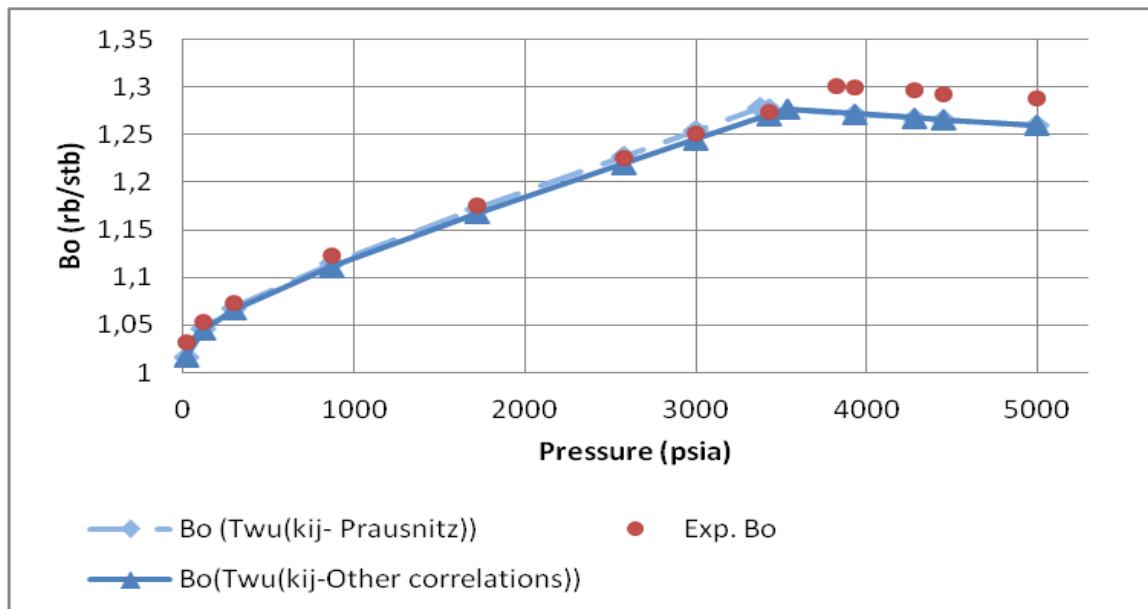
Από τα Σχήματα 2.14 και 2.15 προκύπτει ότι οι επιδράσεις των k_{ij} στην πρόρρηση της πυκνότητας της υγρής φάσης είναι σχετικά μικρή, ενώ από το Σχήμα 2.16 προκύπτει ότι τα k_{ij} που υπολογίζονται με βάση τις τιμές T_c , ω από την συσχέτιση του T_{wu} οδηγούν σε καλύτερα αποτελέσματα.



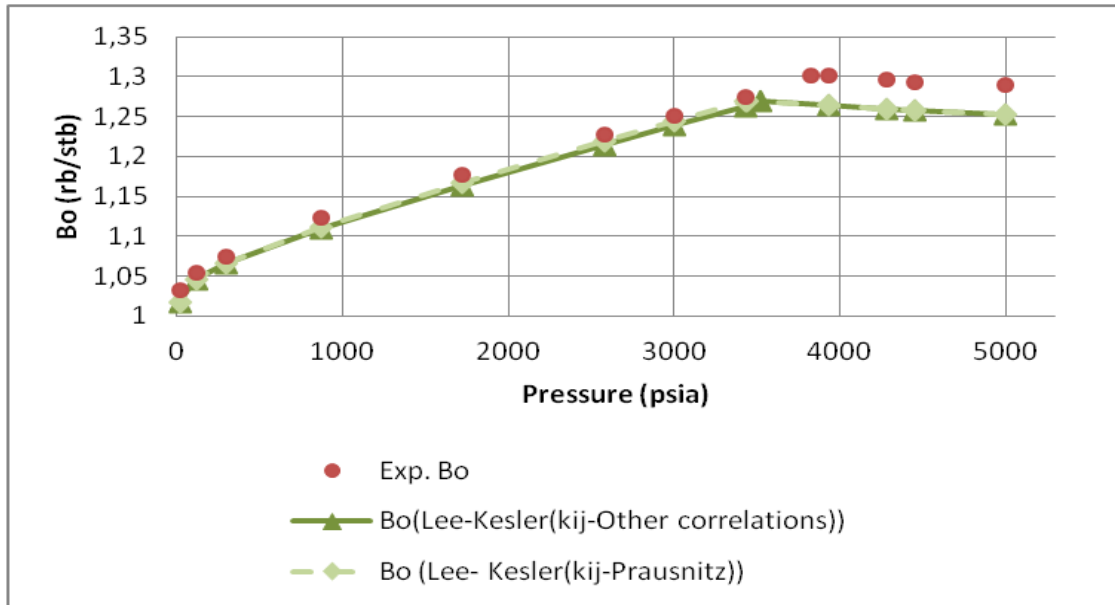
Σχήμα 2.16: (CCE) Μεταβολή της Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.

Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) στην περίπτωση αυτή είναι 3,7%. Όταν χρησιμοποιούνται οι τιμές T_c , P_c , ω υπολογιζόμενες από τη συσχέτιση του Lee Kesler το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) είναι της τάξης του 6%.

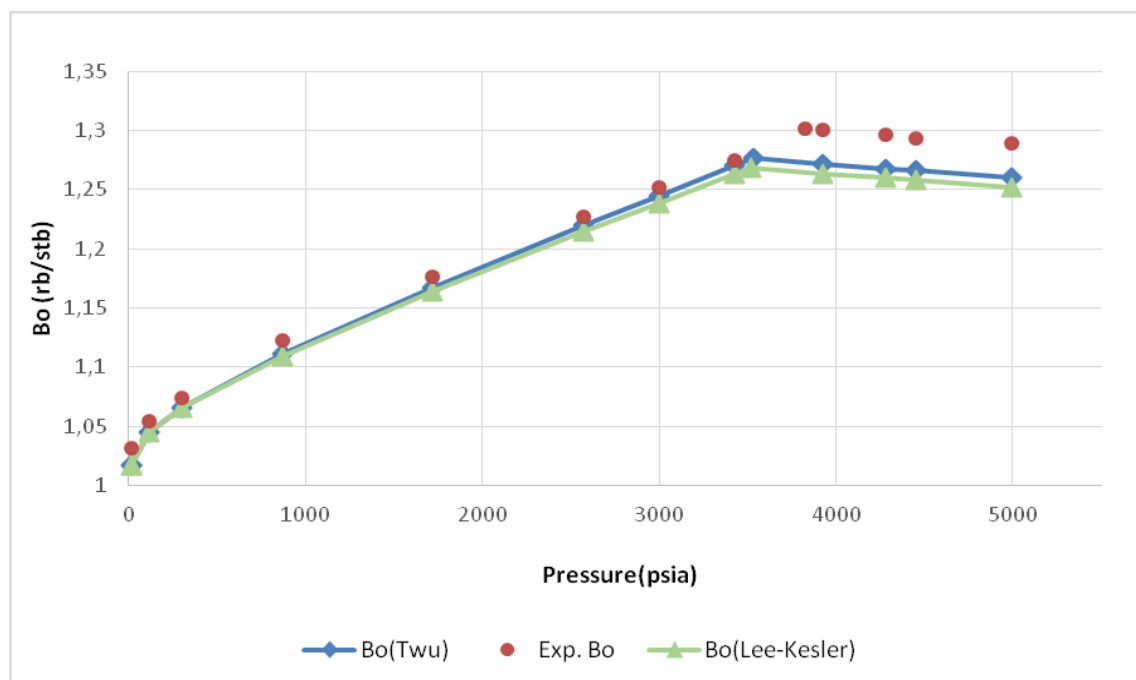
Στα Σχήματα 2.17 έως 2.34 παρουσιάζονται αντίστοιχα τα πειραματικά δεδομένα και τα αποτελέσματα πρόρρησης για το πείραμα διαφορικής εκτόνωσης (DLE).



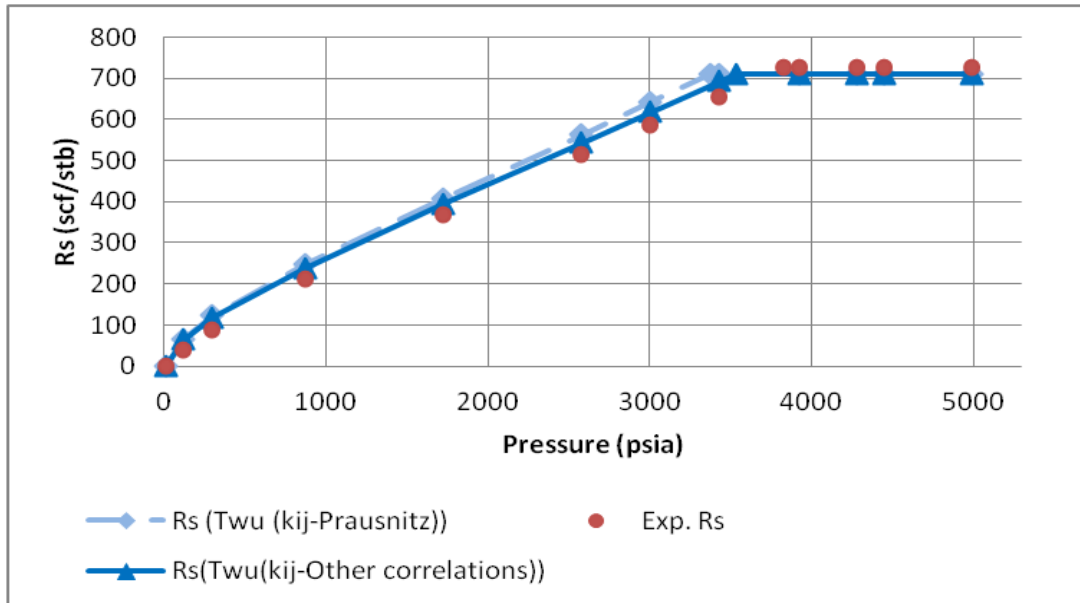
Σχήμα 2.17: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (B_o) συναρτήσει της πίεσης.



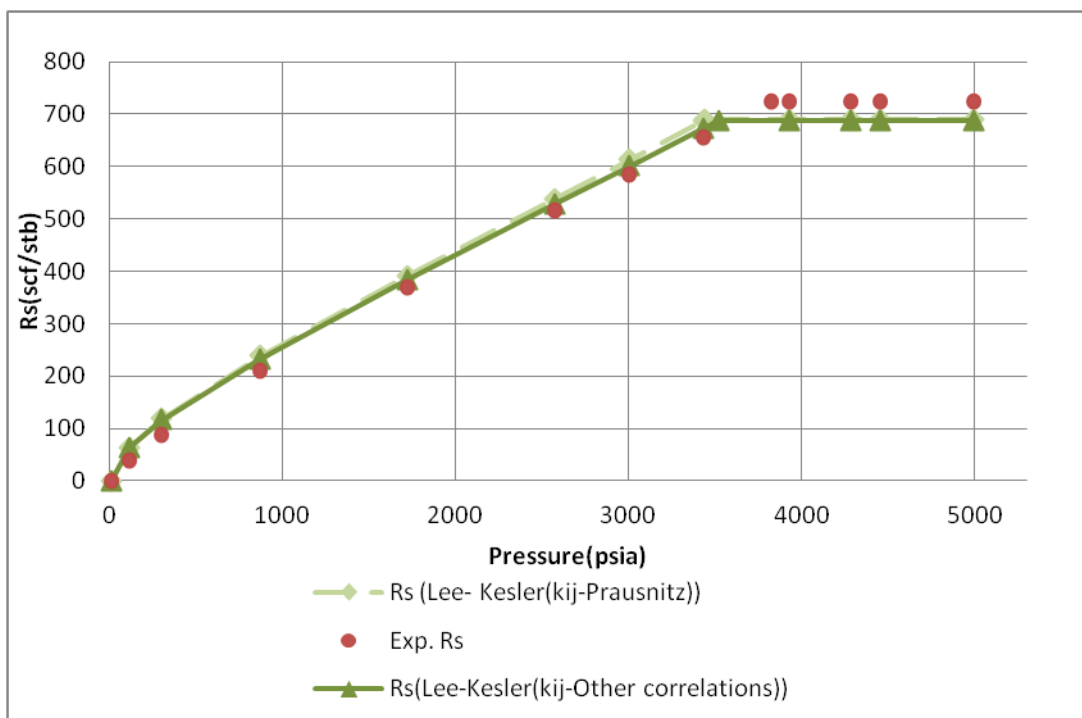
Σχήμα 2.18: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (B_o) συναρτήσει της πίεσης.



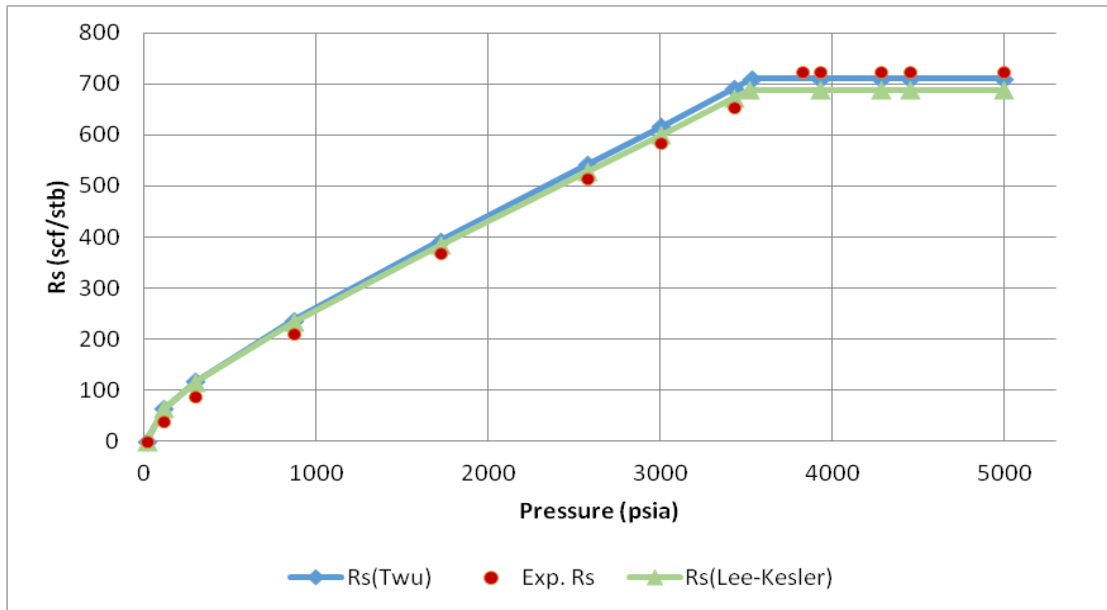
Σχήμα 2.19: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (B_o) συναρτήσει της πίεσης.



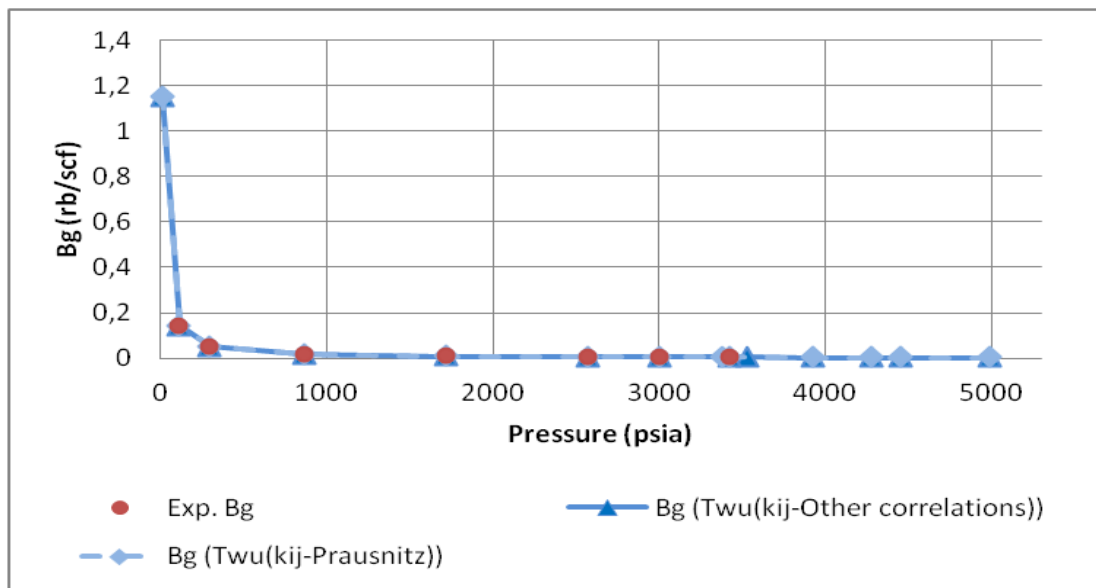
Σχήμα 2.20: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Όγκου Αερίου προς Πετρέλαιο (R_s) συναρτήσει της πίεσης.



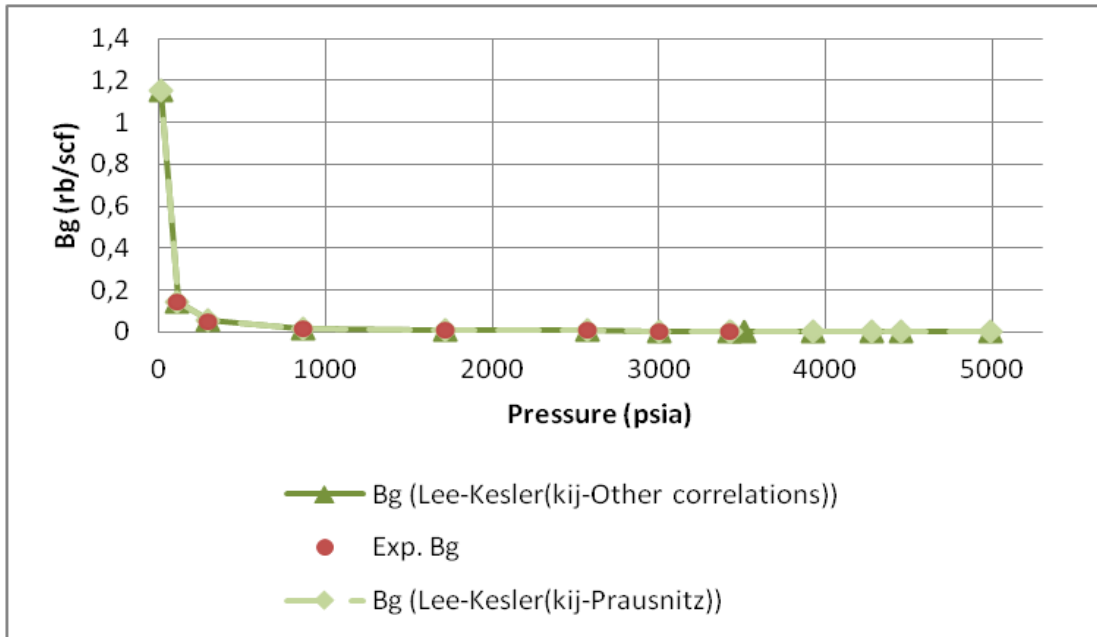
Σχήμα 2.21: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Όγκου Αερίου προς Πετρέλαιο (R_s) συναρτήσει της πίεσης.



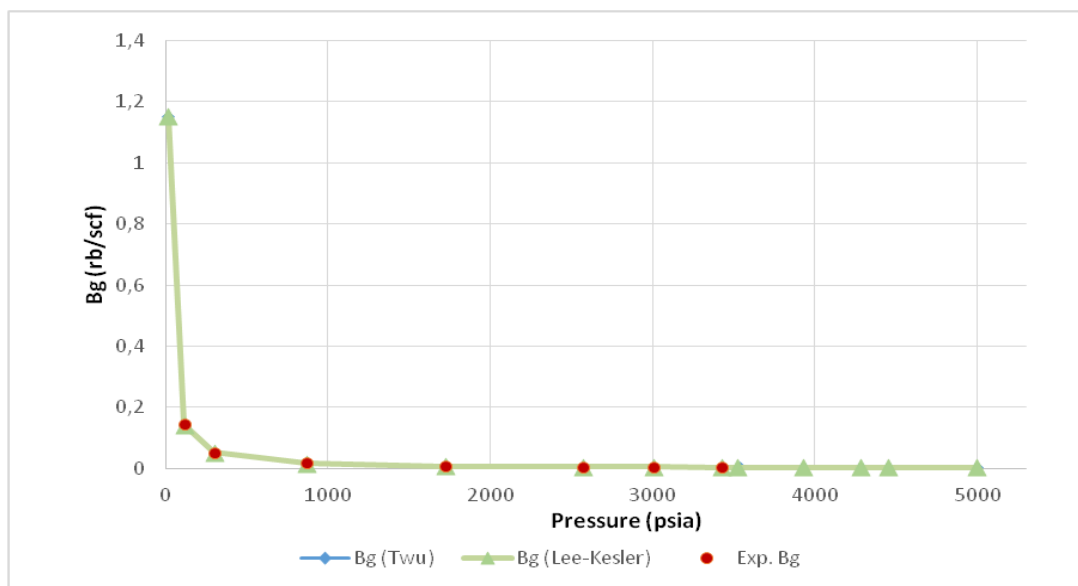
Σχήμα 2.22: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Όγκου Αερίου προς Πετρέλαιο (R_s) συναρτήσει της πίεσης.



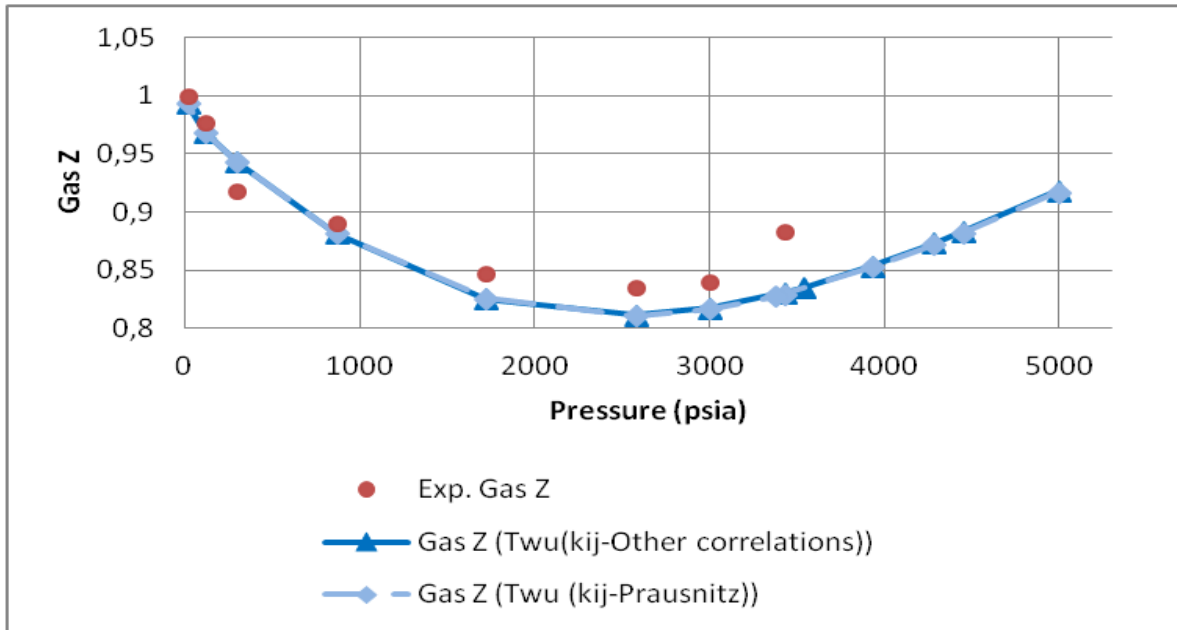
Σχήμα 2.23: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (B_g) συναρτήσει της πίεσης.



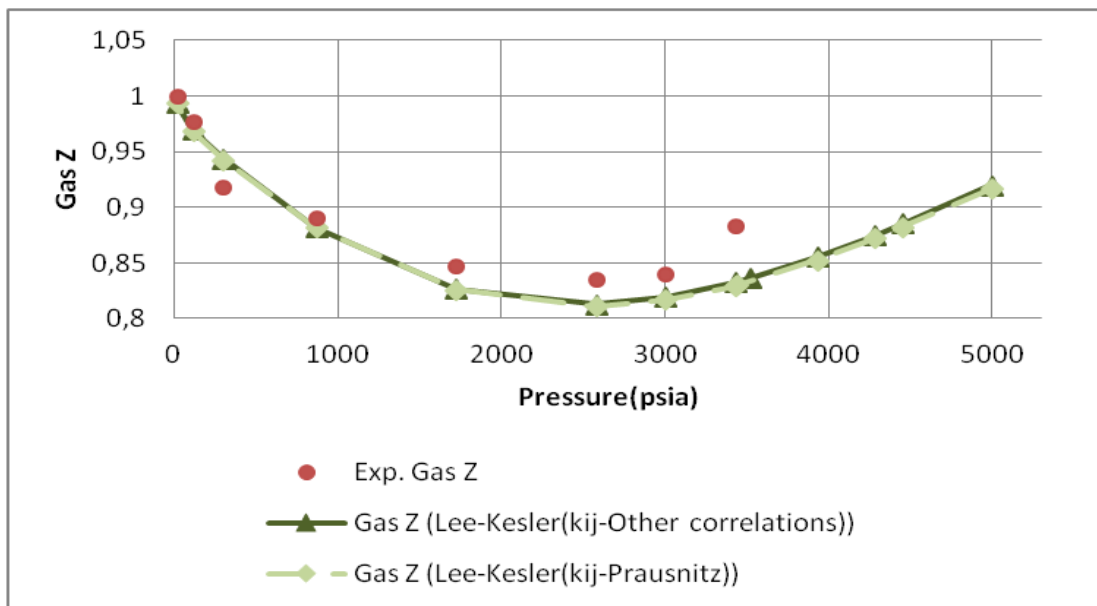
Σχήμα 2.24: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (B_g) συναρτήσει της πίεσης.



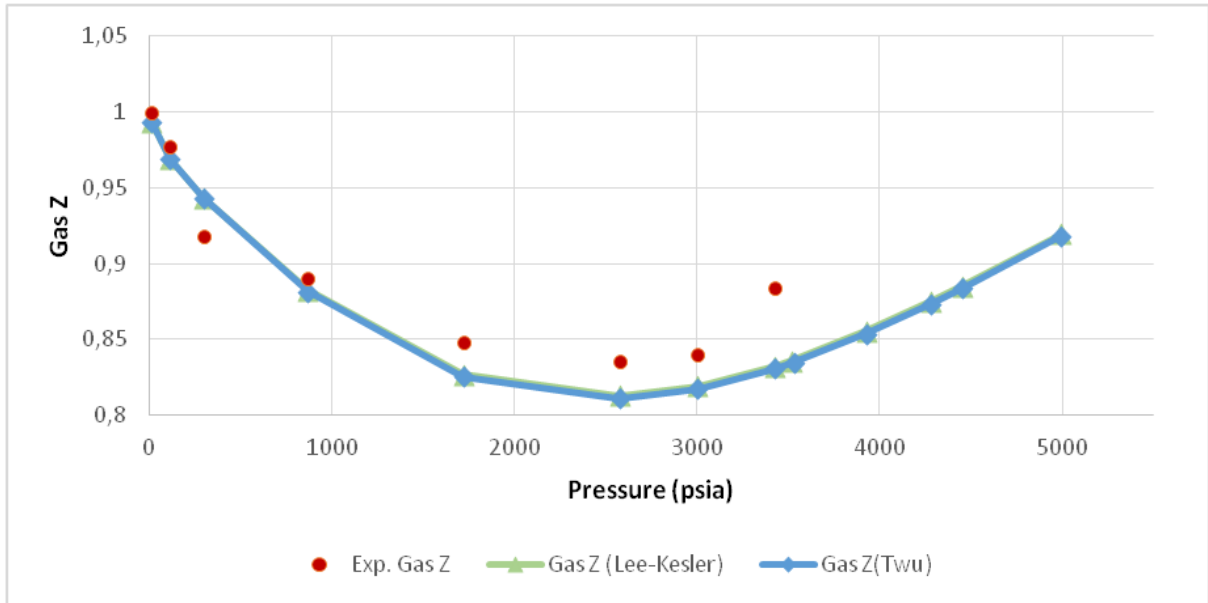
Σχήμα 2.25: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (B_g) συναρτήσει της πίεσης.



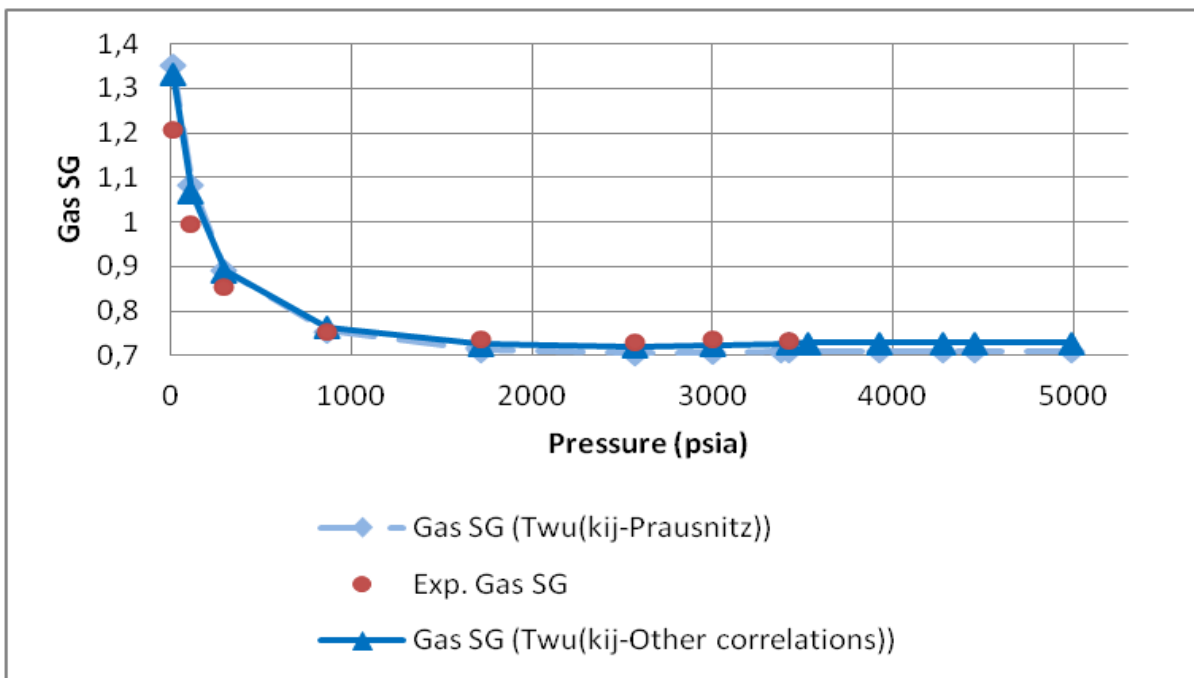
Σχήμα 2.26: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπίεστος αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης .



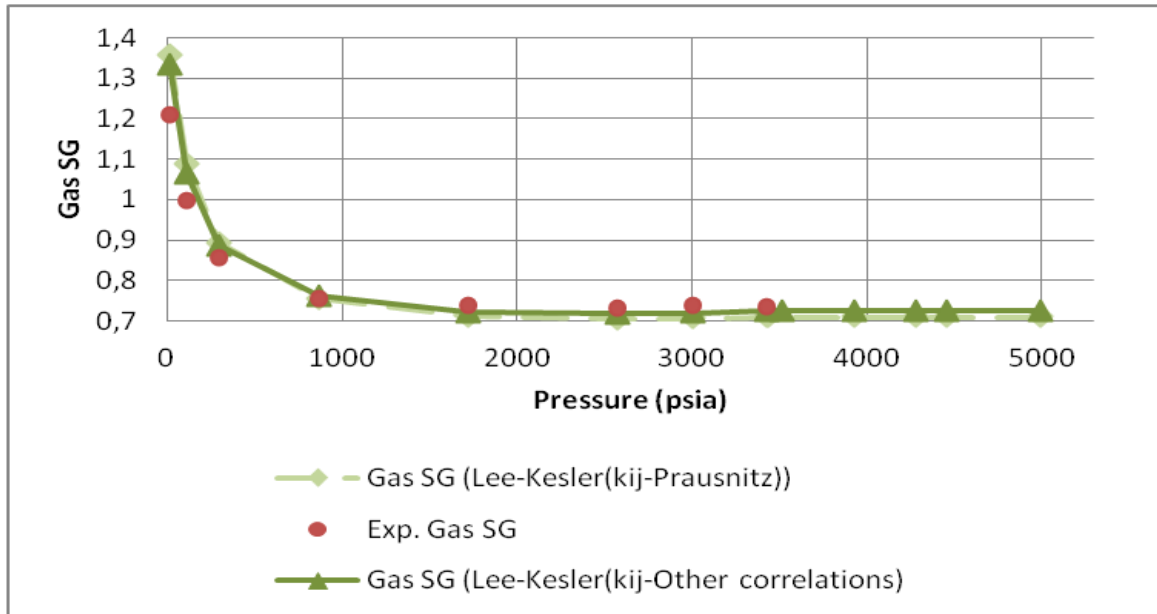
Σχήμα 2.27: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπίεστος αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης .



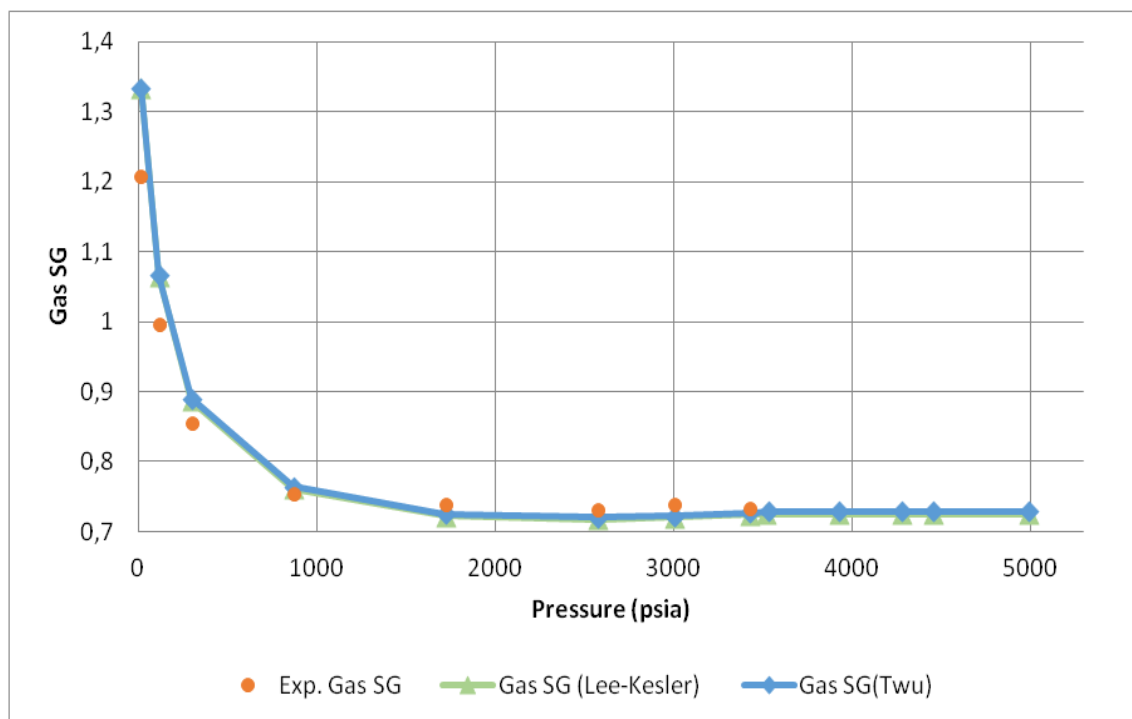
Σχήμα 2.28: (DLE) Μεταβολή του συντελεστή συμπίεστικότητας αερίου (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης .



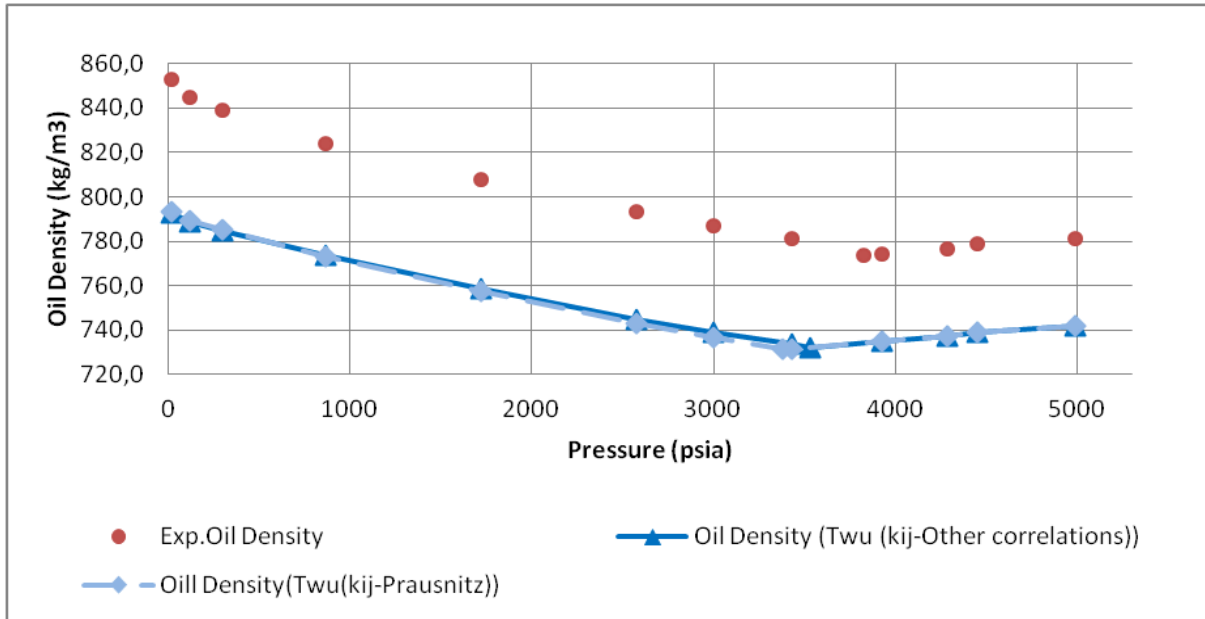
Σχήμα 2.29: (DLE) Μεταβολή Ειδικού Βάρους Αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.



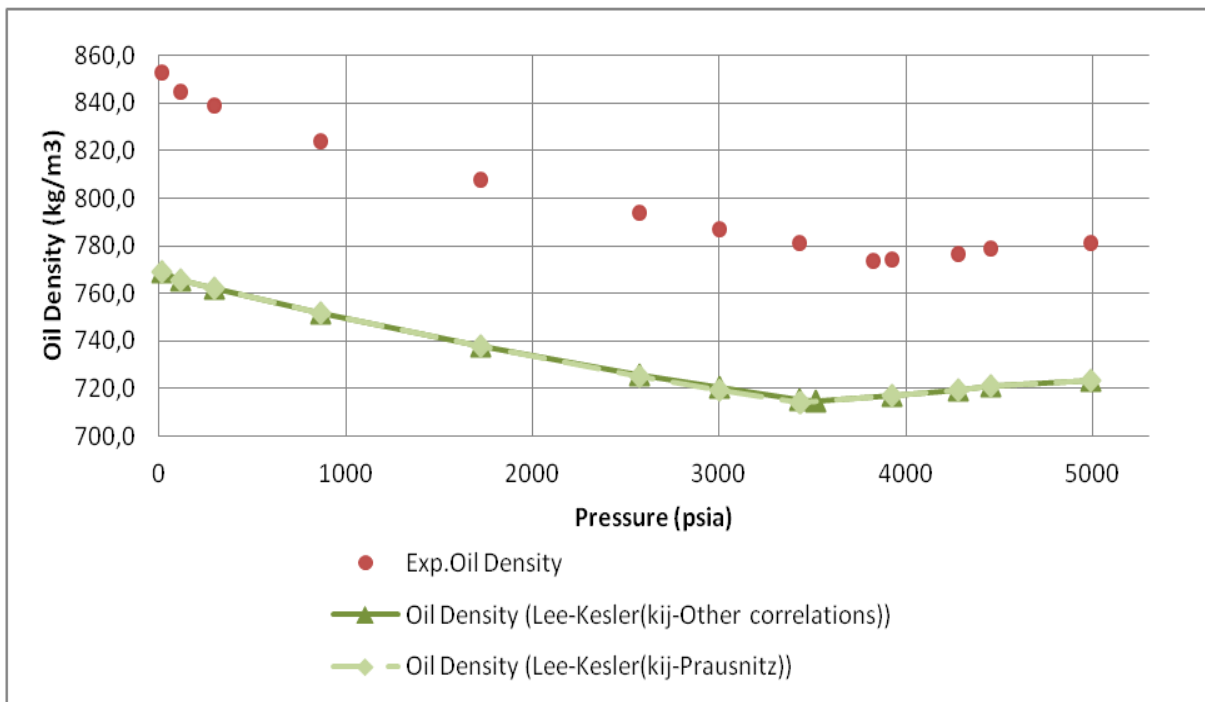
Σχήμα 2.30: (DLE) Μεταβολή Ειδικού Βάρους Αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.



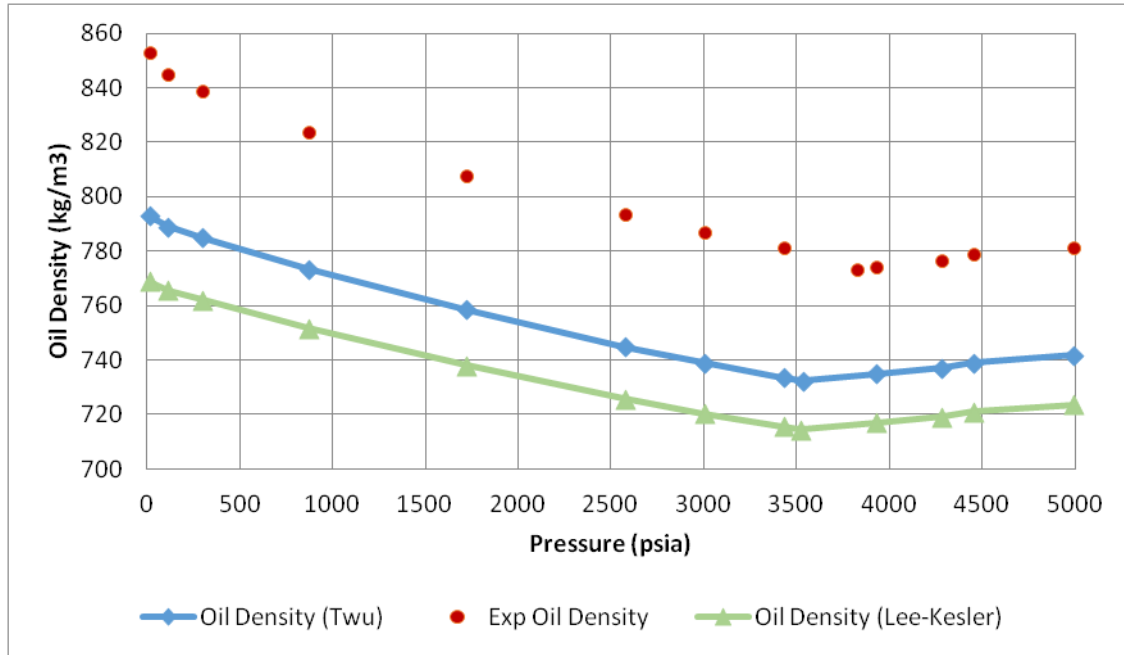
Σχήμα 2.31: (DLE) Μεταβολή του ειδικού βάρους Αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.



Σχήμα 2.32: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.



Σχήμα 2.33: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.



Σχήμα 2.34: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.

Από το σύνολο των ως άνω διαγραμμάτων όπως και στην περίπτωση της πρόρρησης των πειραματικών δεδομένων CCE, προκύπτει μία μικρή υστέρηση στην πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης με τη χρήση των συντελεστών αλληλεπίδρασης (k_{ij}) που υπολογίζονται από τη σχέση του Prausnitz, ενώ τα k_{ij} που υπολογίζονται με τη χρήση των T_c και ω από τις συσχετίσεις των Twu και Lee – Kesler αποδίδουν σχετικά καλύτερα.

2.4. Συντελεστής Διόρθωσης Γραμμομοριακού Όγκου (Volume Shift Factor VSF).

Δεδομένου ότι οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις παρουσιάζουν σοβαρά προβλήματα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου της υγρής φάσης και ιδιαίτερα σε υψηλές πιέσεις, για τον ακριβή υπολογισμό του όγκου του υγρού, είτε στον ταμιευτήρα, είτε στην επιφάνεια, απαιτείται η χρήση διόρθωσης των αποτελεσμάτων των κυβικών καταστατικών εξισώσεων, όπως είναι ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου (Volume Shift Factor VSF), ο οποίος προστίθεται στο αποτέλεσμα του γραμμομοριακού όγκου που προκύπτει απ'ευθείας από την εφαρμογή και χρήση της καταστατικής εξίσωσης (πρακτικά είναι μια προσθετική διόρθωση επί της τιμής του όγκου που κανονικά θα προέβλεπε μια καταστατική εξίσωση). Η τεχνική αυτή εφαρμόστηκε αρχικά από τον Peneloux το 1982 για την καταστατική εξίσωση SRK.

Οι Jhaveri και Youngren (1984), κατ'αναλογία των Peneloux et al. (1982), εφάρμοσαν την ιδέα του συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου στην καταστατική εξίσωση Peng Robinson, προτείνοντας τη χρήση ενός αδιάστατου συντελεστή διόρθωσης s ο οποίος εξαρτάται μόνο από το συστατικό ενδιαφέροντος. Αυτός ο συντελεστής ορίζεται ως $s = t/b$, όπου: b ο όρος της PR EoS, και t η διόρθωση του όγκου που δίνεται από την EOS ($V = V^{EoS} - t$).

Για τις καθαρές ενώσεις υδρογονανθράκων έως nC_6 , ο συντελεστής s υπολογίστηκε με την ταύτιση των πειραματικών και υπολογισμένων τιμών γραμμομοριακών όγκων για διάφορους υδρογονάνθρακες σε $Tr = 0,7$ και είναι :

Πίνακας 2.13: Τιμές Συντελεστή για διάφορες ενώσεις υδρογονανθράκων.

Ένωση	s	Ένωση	s
CH ₄	-0,15400	nC ₄ H ₁₀	-0,06413
C ₂ H ₆	-0,10020	iC ₃ H ₁₂	-0,04350
C ₃ H ₈	-0,08501	nC ₃ H ₁₂	-0,04183
iC ₄ H ₁₀	-0,07935	nC ₆ H ₁₄	-0,01478

Ενώ για τους μεγαλύτερους HCs, χρησιμοποιείται η ακόλουθη έκφραση:

$$s = 1 - \frac{d}{MW^e} \quad (2.20)$$

Όπου :

MW το μοριακό βάρος.

Οι τιμές των d και e, παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.12 :

Πίνακας 2.14: Τιμές Συντελεστών d και e

Ένωση	d	e
n-αλκάνια	2,258	0,1823
Ναφθένια	3,004	0,2324
Αρωματικά	2,516	0,2008

Για το υδρόθειο (H₂S) η αντίστοιχη παράμετρος s δεν μπορεί να υπολογιστεί από την παραπάνω μαθηματική σχέση. Ως συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου χρησιμοποιήθηκε η τιμή s=-0,10356, η οποία έχει υπολογιστεί από τους Magoulas et al (2000) σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις κατ' αναλογία με τους Jhaveri και Youngren:

$$s = t/b \quad (2.21)$$

Όπου :

$$t = V_l^{calc} (Tr=0,7) - V_l^{exp} Tr=(0,7)$$
$$b = 0,00778RT_c/P_c$$

Όπου:

V_l: ο όγκος της υγρής φάσης.

Με βάση τα παραπάνω, οι τιμές του συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου για το σύνολο των συστατικών του μίγματος δίνονται στον Πίνακα 2.13.

Πίνακας 2.13: Υπολογιζόμενες Τιμές Συντελεστή Διόρθωσης Γραμμομοριακού Όγκου

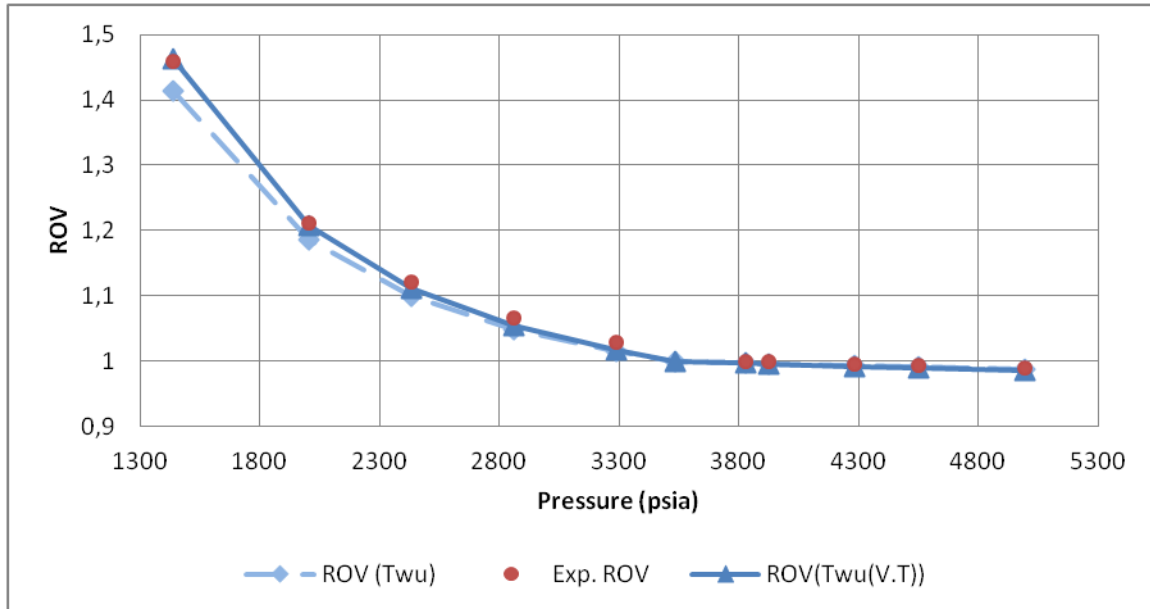
Συστατικό Μίγματος	s
H ₂ S	-0,10356
CO ₂	-0,0817
N ₂	-0,1927
CH ₄	-0,154
C ₂ H ₆	-0,1002
C ₃ H ₈	-0,08501
iC ₄	-0,07935
nC ₄	-0,06413
iC ₅	-0,0435
nC ₅	-0,04183
nC ₆	-0,01478
nC ₇	0,025096
nC ₈	0,048105
nC ₉	0,067992
nC ₁₀	0,08546
nC ₁₁	0,101001
nC ₁₂	0,114974
C ₁₃₊	0,19857

Στη συνέχεια η επίδραση της χρήσης των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου εκτιμάται με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης για την πρόρρηση των δεδομένων, και αφορούν στο πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (CCE) και στο πείραμα διαφορικής εκτόνωσης (DLE).

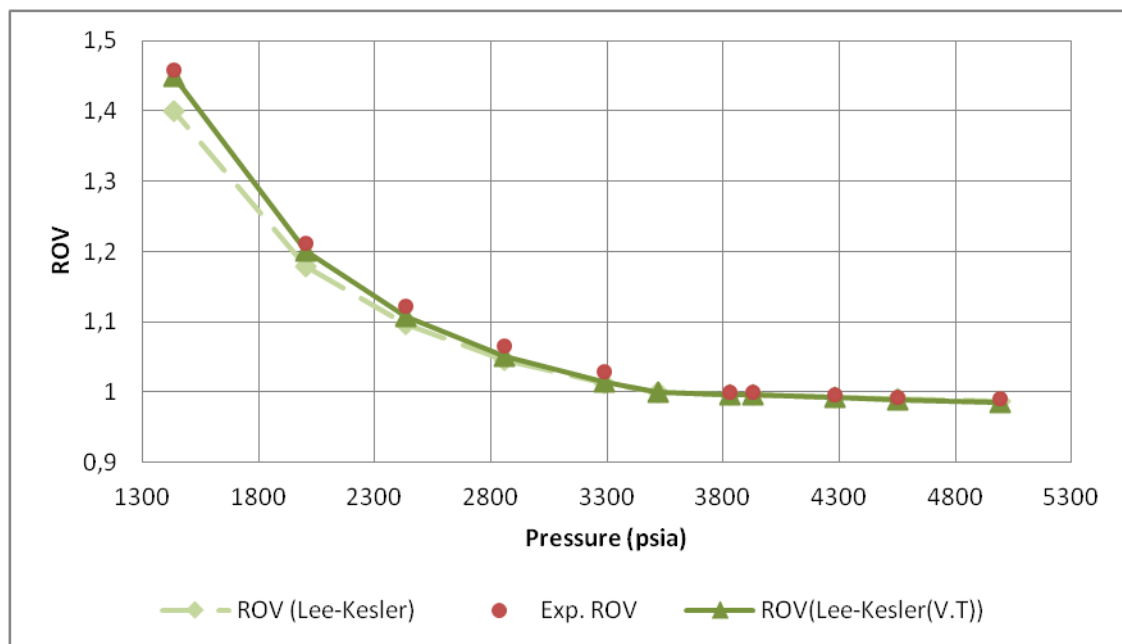
Στα Σχήματα 2.35 έως 2.40 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα (experimental data) για το πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (CCE), καθώς και τα αποτελέσματα της πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης (straight prediction) κατόπιν της εισαγωγής των υπολογιζόμενων τιμών των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου στο πρόγραμμα μελέτης συμπεριφοράς φάσεων. Οι δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης έχουν υπολογιστεί από τις γενικευμένες συσχετίσεις που παρουσιάστηκαν στην Ενότητα 2.3.

Σε κάθε περίπτωση η εισαγωγή των τιμών των υπολογιζόμενων συντελεστών διόρθωσης στο θερμοδυναμικό μοντέλο δεν επηρεάζει την υπολογιζόμενη τιμή πίεσης κορεσμού, η

οποία υπολογίζεται πάλι στα 3533,06 psia όταν οι τιμές κρίσιμων ιδιοτήτων του C_{13+} έχουν υπολογιστεί από τη συσχέτιση του T_{wu} και 3518,45 psia όταν έχουν υπολογιστεί από τη συσχέτιση των Lee-Kesler.



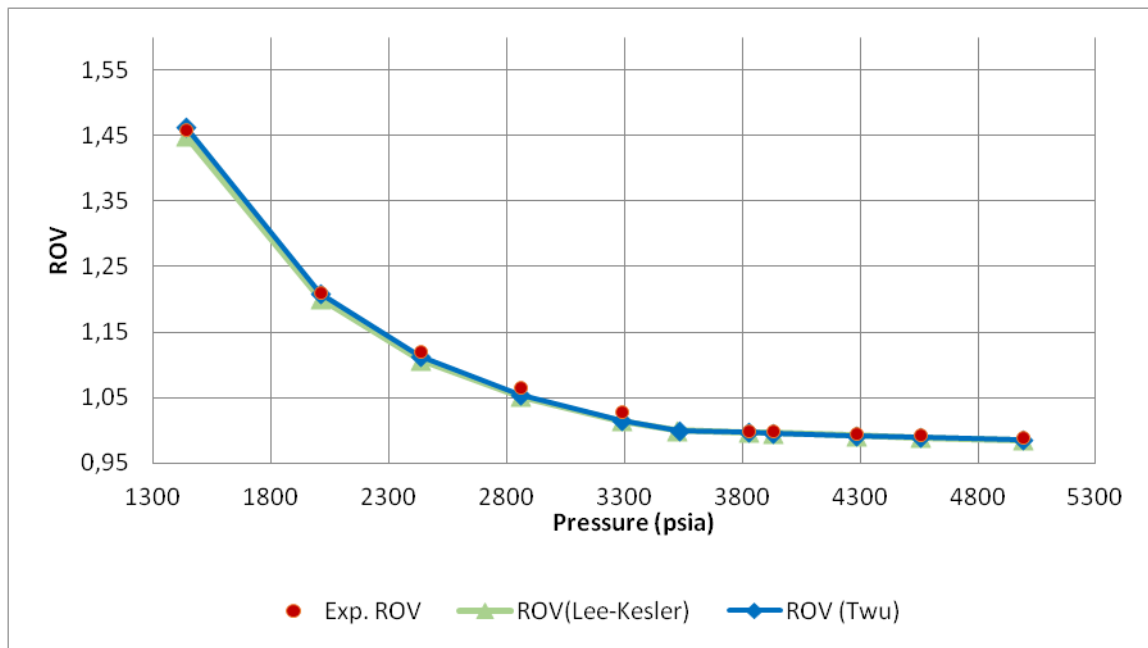
Σχήμα 2.35: (CCE) Μεταβολή Σχετικού Όγκου Πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.



Σχήμα 2.36: (CCE) Μεταβολή Σχετικού Όγκου Πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.

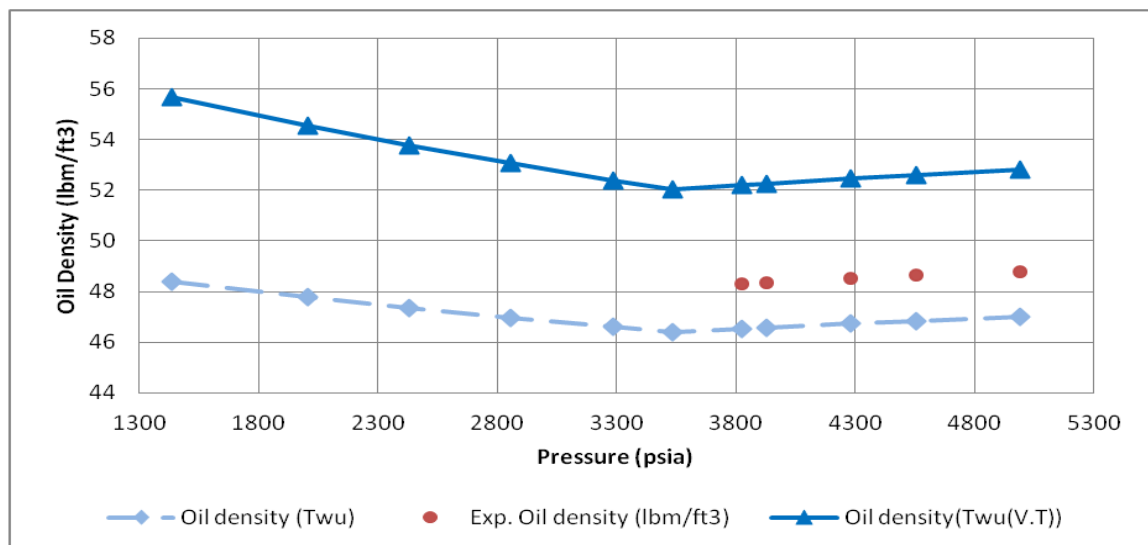
Από τα Σχήματα 2.35 και 2.36 προκύπτει ότι σε κάθε περίπτωση με την εισαγωγή των υπολογιζόμενων τιμών των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου στο

πρόγραμμα μελέτης συμπεριφοράς φάσεων γίνεται βελτίωση της περιγραφής του σχετικού όγκου (relative volume) στις χαμηλές πιέσεις, όπου πριν υπήρχε μικρότερη ακρίβεια.

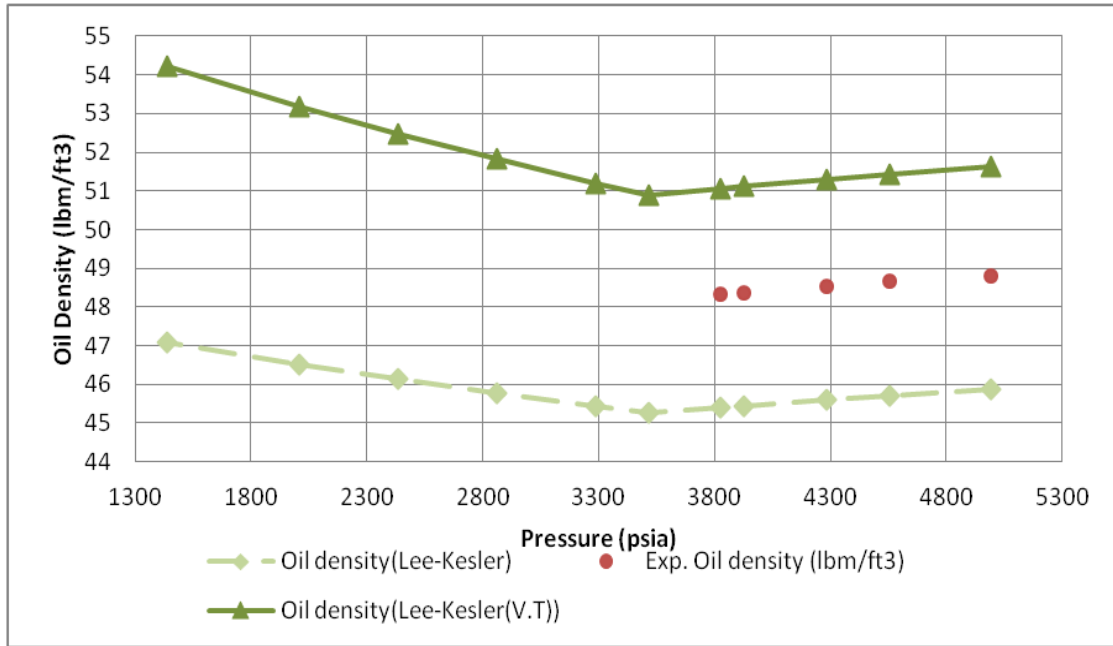


Σχήμα 2.37: (CCE) Μεταβολή Σχετικού Όγκου Πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 2.37 προκύπτει ότι η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης είναι ικανοποιητική σε κάθε περίπτωση. Ο σχετικός όγκος (relative volume) περιγράφεται με πολύ καλή ακρίβεια σε όλο το εύρος των πιέσεων. Το μέσο απόλυτο σφάλμα στην περίπτωση που τα T_c , P_c , ω υπολογίστηκαν από τις συσχετίσεις του Twu είναι της τάξεως του 0,6% ενώ όταν έχουν υπολογιστεί από τις συσχετίσεις των Lee-Kesler της τάξεως του 0,7%

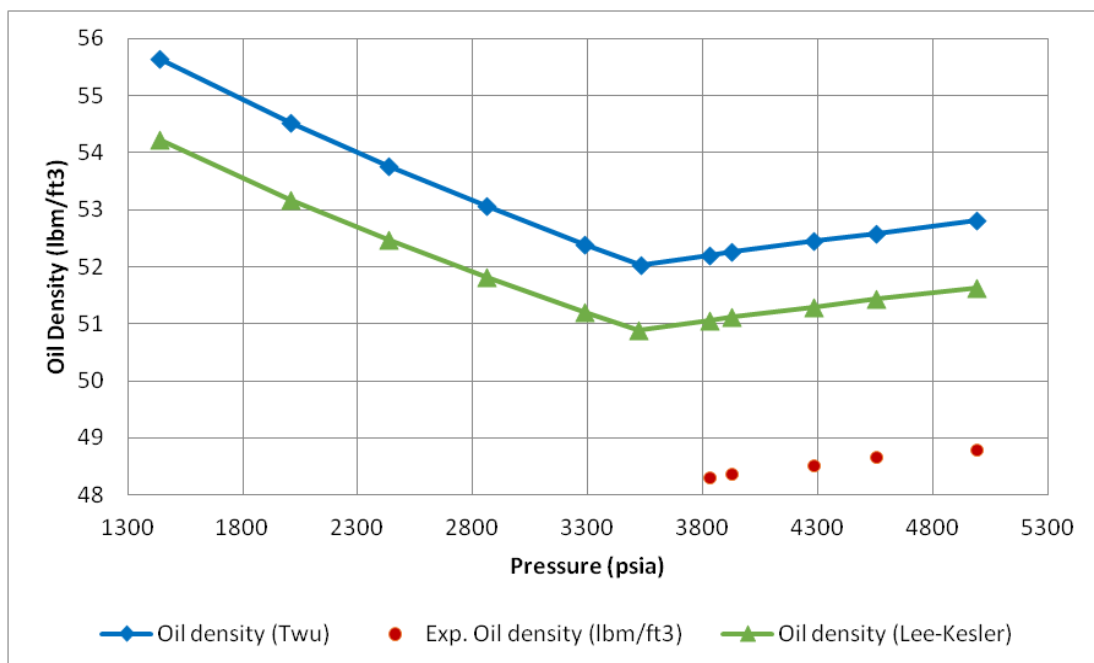


Σχήμα 2.38: (CCE) Μεταβολή πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.



Σχήμα 2.39: (CCE) Μεταβολή πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.

Από τα Σχήματα 2.38 και 2.39 προκύπτει ότι η εισαγωγή των υπολογιζόμενων συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου, στο πρόγραμμα μελέτης συμπεριφοράς φάσεων, οδηγεί στην υπερεκτίμηση των πειραματικών τιμών σε αντίθεση με την υποεκτίμηση που υπήρχε πριν την εισαγωγή τους.

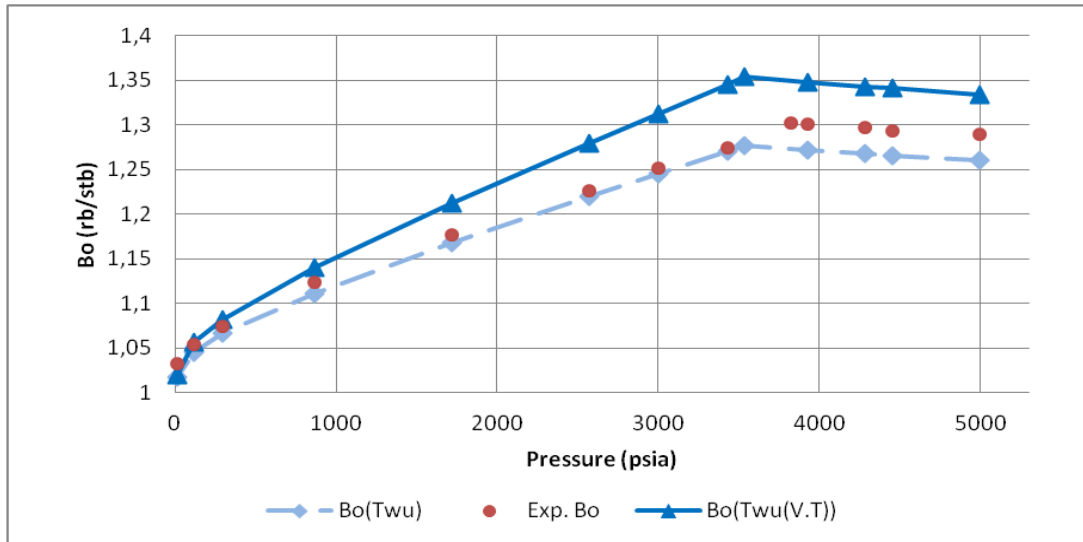


Σχήμα 2.40: (CCE) Μεταβολή πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.

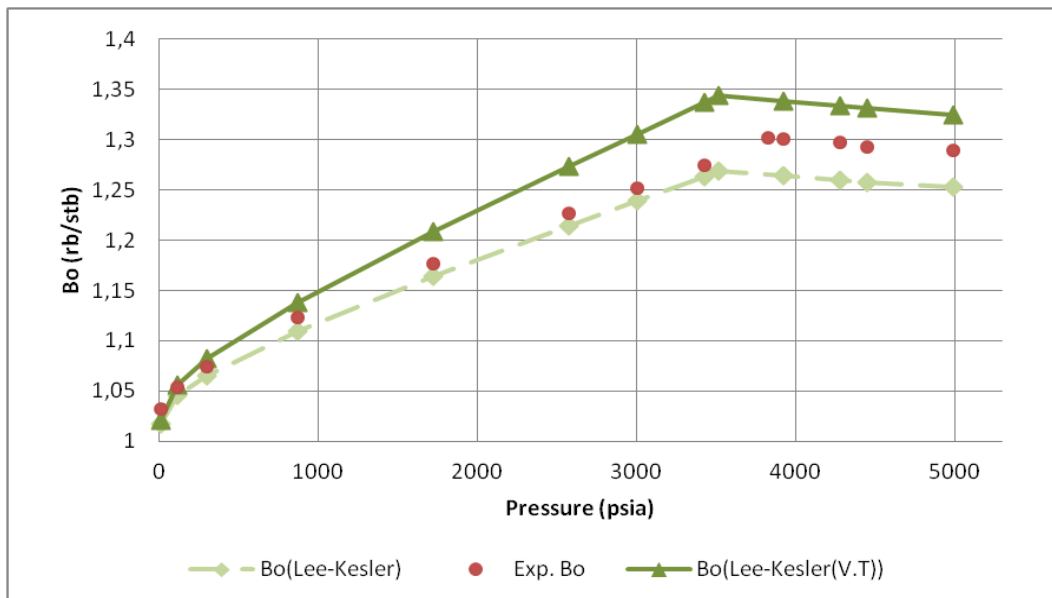
Στο Σχήμα 2.40 παρατηρείται ότι με την καταστατική εξίσωση σε κάθε περίπτωση γίνεται υπερεκτίμηση της πυκνότητας του πετρελαίου. Το μέσο απόλυτο σφάλμα είναι 8,1% στην

περίπτωση που ο υπολογισμός των κρίσιμων ιδιοτήτων του C_{13+} γίνεται με τη συσχέτιση του T_{wu} και 6% στην περίπτωση που γίνεται με τις συσχετίσεις των Lee-Kesler.

Στα Σχήματα 2.41 έως 2.58 παρουσιάζονται αντίστοιχα τα πειραματικά δεδομένα και τα αποτελέσματα πρόρρησης για το πείραμα διαφορικής εκτόνωσης (DLE).

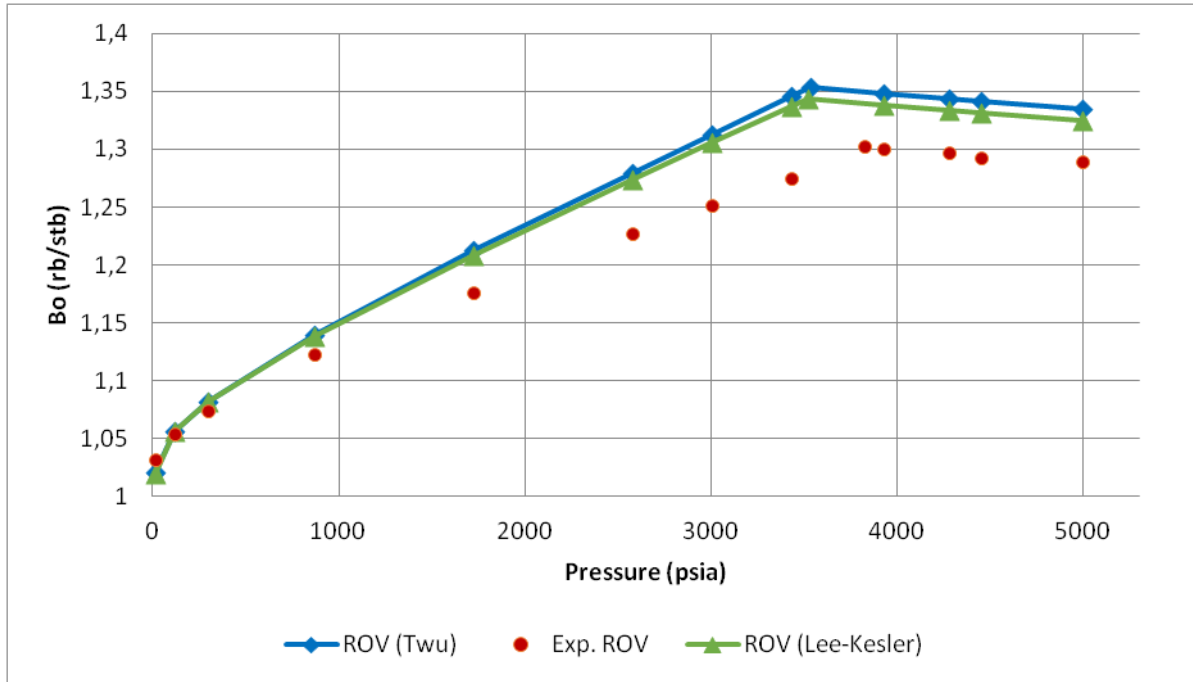


Σχήμα 2.41: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (B_o) συναρτήσεως της πίεσης.



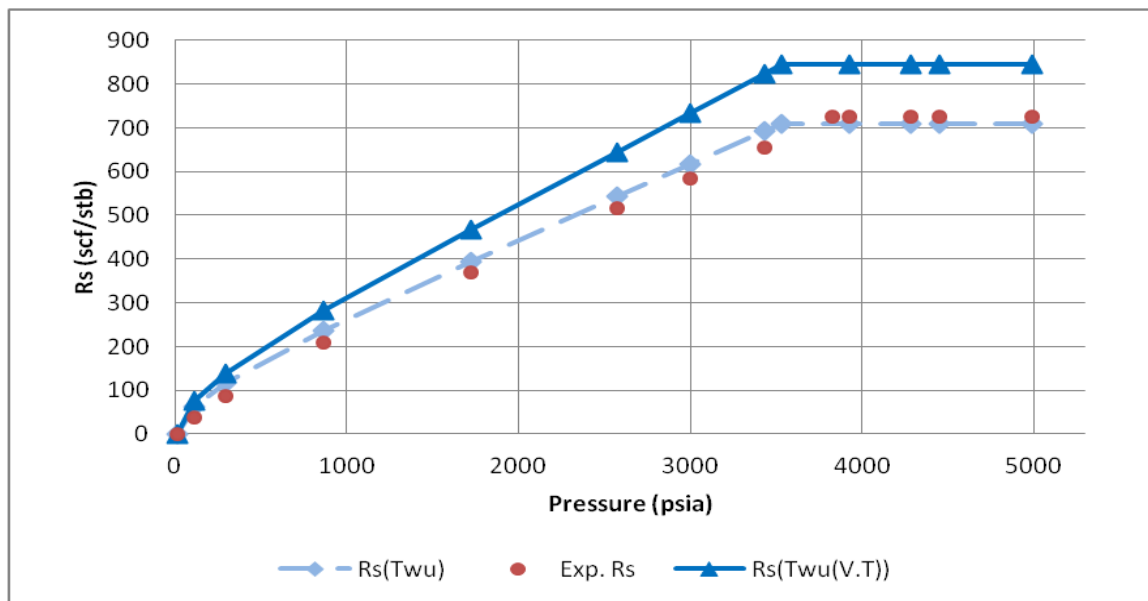
Σχήμα 2.42: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (B_o) συναρτήσεως της πίεσης.

Κατόπιν της εισαγωγής των υπολογιζόμενων τιμών των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου στο πρόγραμμα μελέτης παρατηρείται ότι γίνεται υπερεκτίμηση των πειραματικών τιμών σε όλο το εύρος πιέσεων.

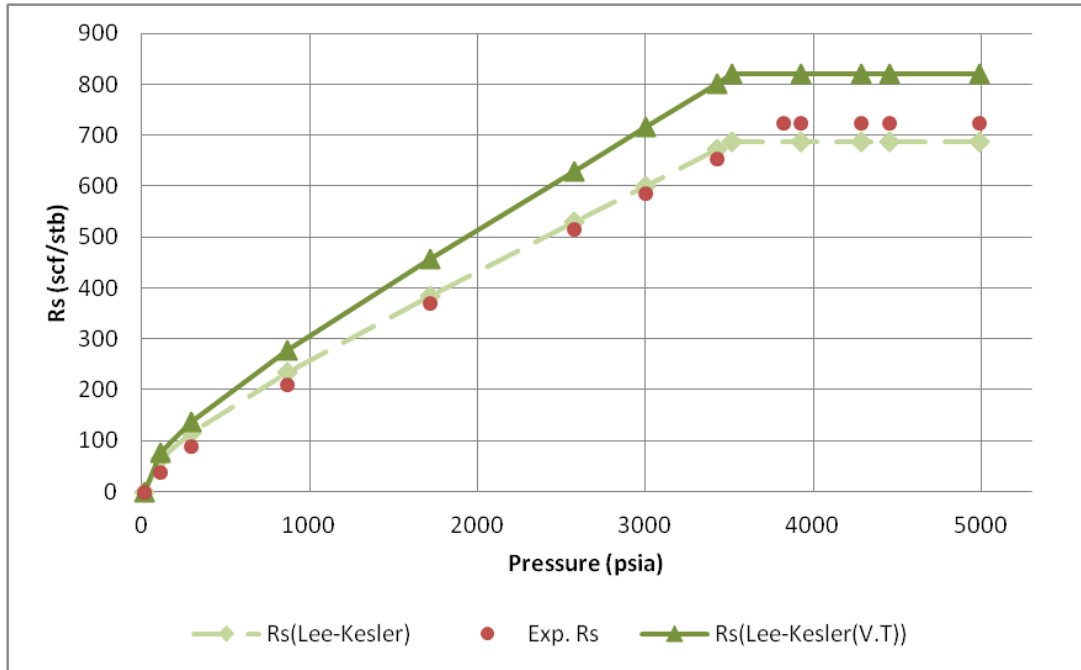


Σχήμα 2.43: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (B_o) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 2.43 προκύπτει ότι, σε κάθε περίπτωση, με την καταστατική εξίσωση γίνεται μια σχετική υπερεκτίμηση της παραμέτρου B_o ειδικότερα στις μεσαίες και υψηλές πιέσεις. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν οι συσχετίσεις του Twu είναι 2,99% ενώ όταν χρησιμοποιήθηκαν οι συσχετίσεις του Lee-Kesler, 2,53%.

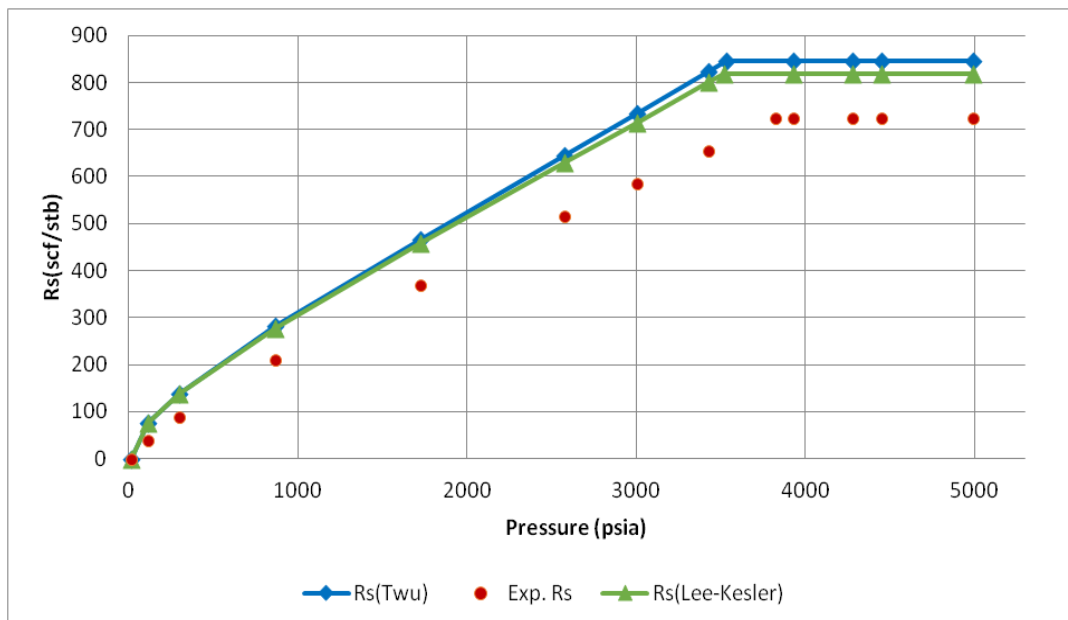


Σχήμα 2.44: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο (R_s) συναρτήσει της πίεσης.



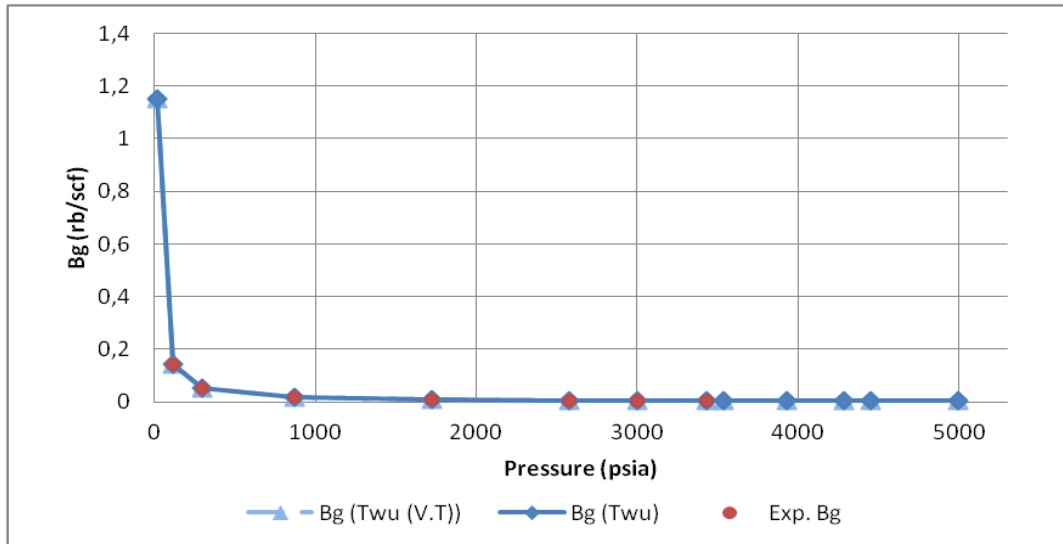
Σχήμα 2.45: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο (R_s) συναρτήσει της πίεσης.

Από τα Σχήματα 2.44 και 2.45 προκύπτει ότι με την εισαγωγή των υπολογιζόμενων τιμών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου γίνεται σε κάθε περίπτωση υπερεκτίμηση των πειραματικών τιμών της παραμέτρου R_s συναρτήσει της πίεσης.

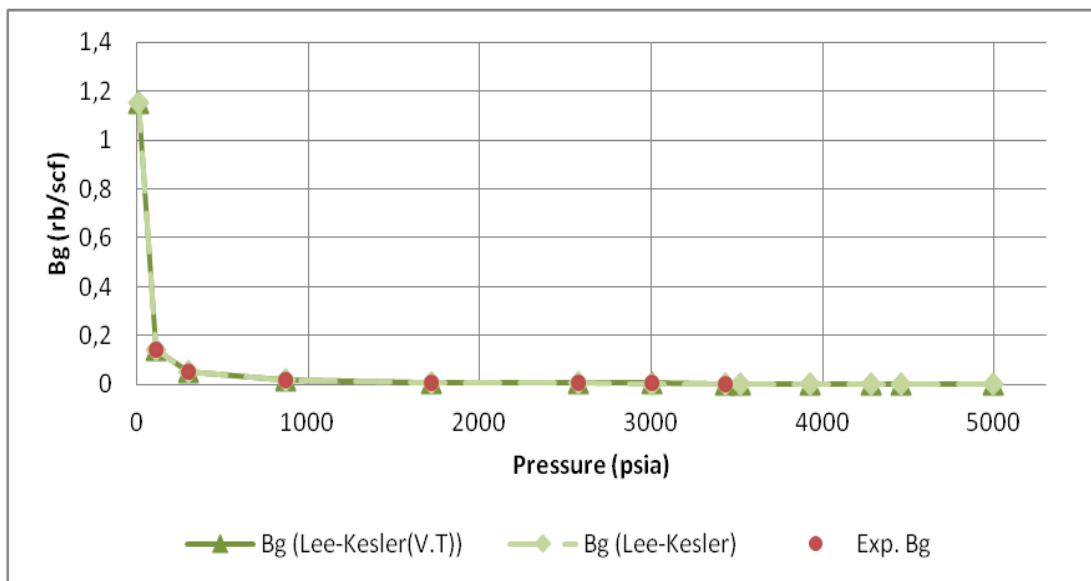


Σχήμα 2.46: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο (R_s) συναρτήσει της πίεσης.

Όσον αφορά την παράμετρο R_s η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης δεν είναι αρκετά ικανοποιητική σε κάθε περίπτωση. Το μέσο απόλυτο σφάλμα είναι της τάξεως του 21,16% στην περίπτωση που τα T_c , P_c , ω του C_{13+} έχουν υπολογιστεί από τις συσχετίσεις του T_{wu} και 17,93% όταν έχουν υπολογιστεί από τις συσχετίσεις των Lee -Kesler.

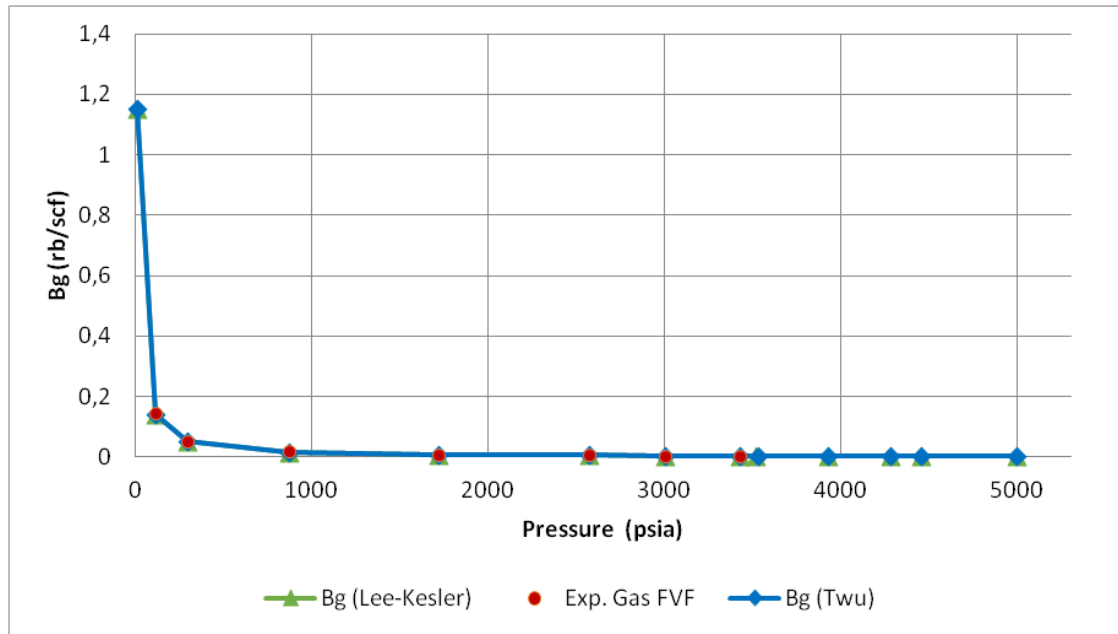


Σχήμα 2.47: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (B_g) συναρτήσει της πίεσης.



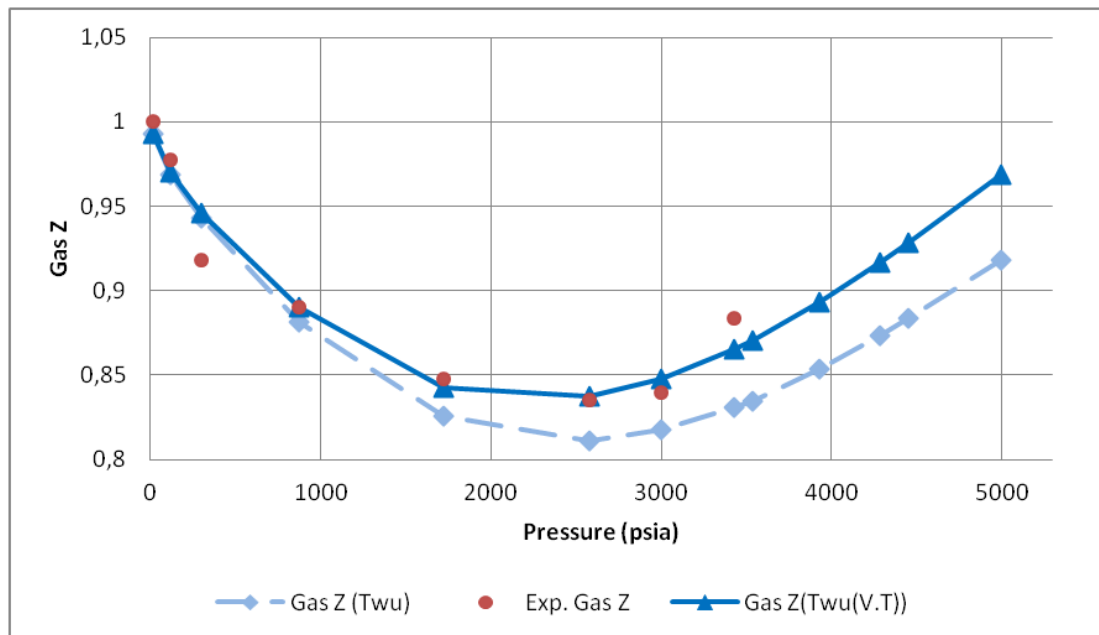
Σχήμα 2.48: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (B_g) συναρτήσει της πίεσης.

Από τα Σχήματα 2.47 και 2.48 προκύπτει ότι η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης όσον αφορά την παράμετρο B_g δεν επηρεάζεται αισθητά από την εισαγωγή των υπολογιζόμενων τιμών συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου στο πρόγραμμα μελέτης συμπεριφοράς φάσεων. Ωστόσο η περιγραφή είναι σχετικά ακριβής σε κάθε περίπτωση.

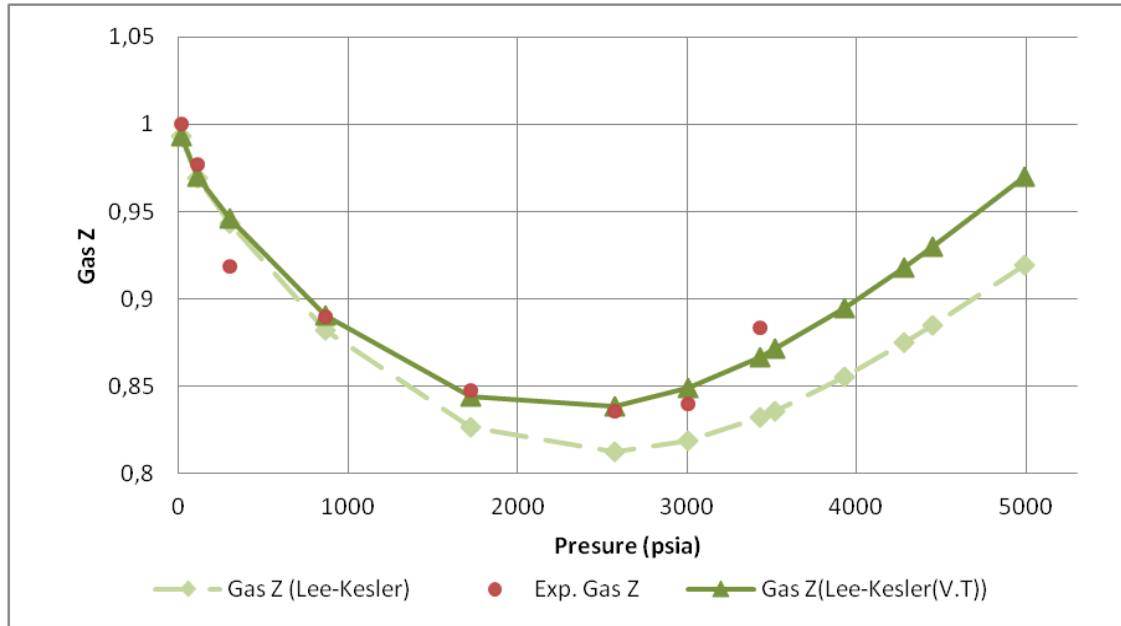


Σχήμα 2.49: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (B_g) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 2.49 προκύπτει ότι η καταστατική εξίσωση περιγράφει και στις δύο περιπτώσεις με πολύ καλή ακρίβεια τον παράγοντα B_g . Το μέσο απόλυτο σφάλμα είναι 1,21% (Twu) και 1,15% (Lee-Kesler)

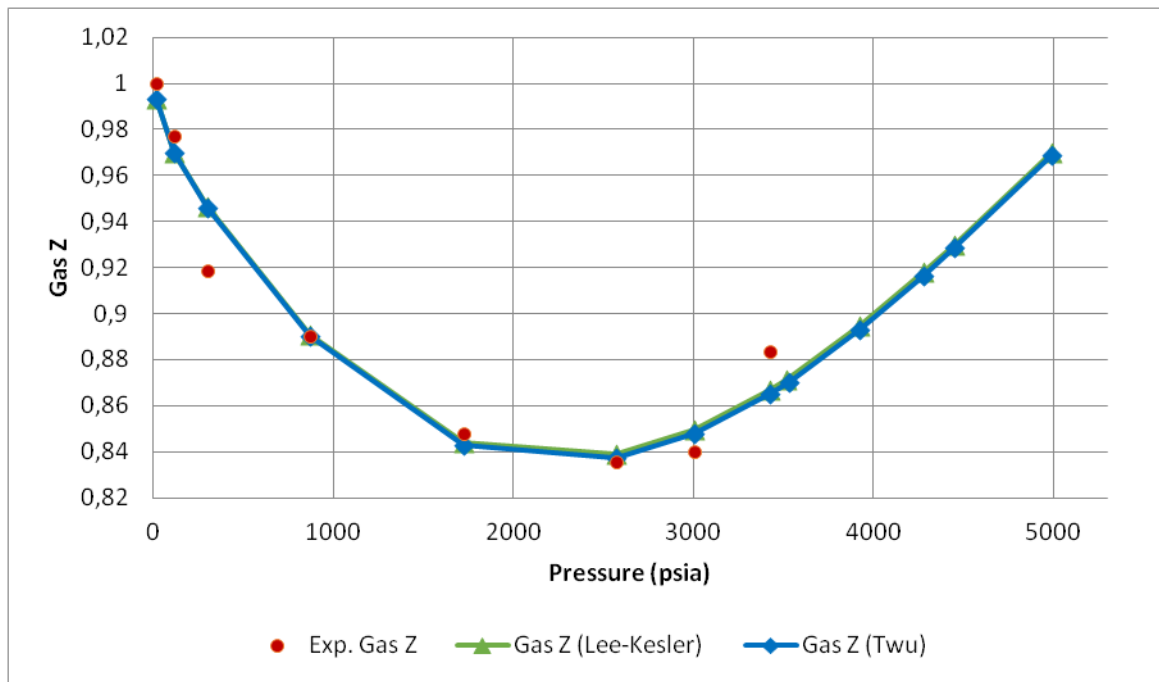


Σχήμα 2.50: (DLE) Μεταβολή του Συντελεστή Συμπιεστότητας ($Gas\ Z$) συναρτήσει της πίεσης.



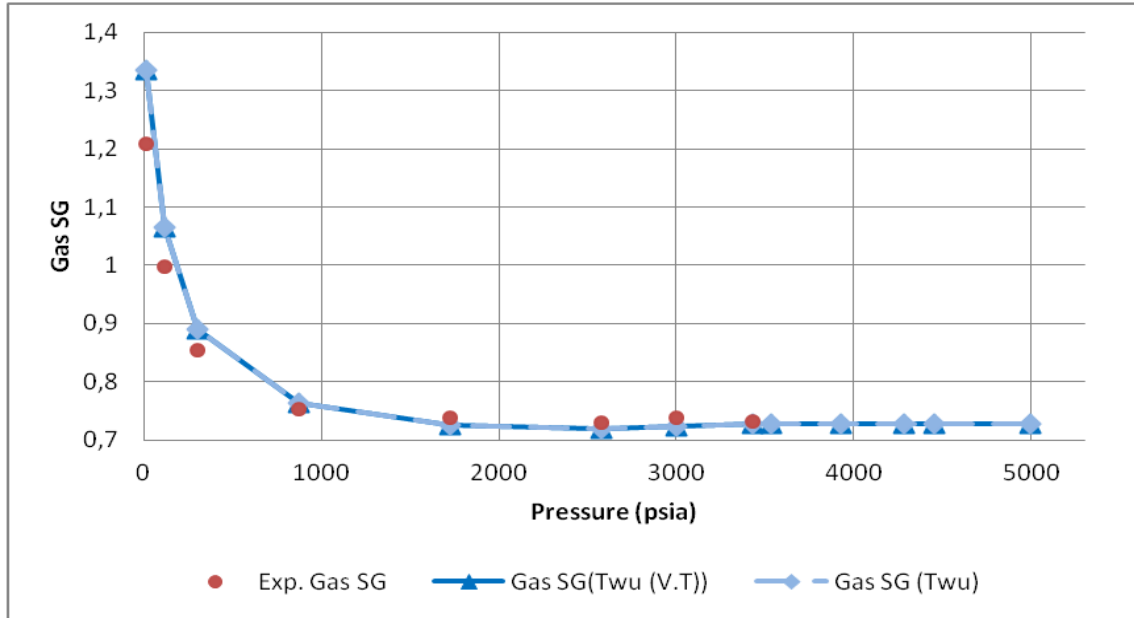
Σχήμα 2.51: (DLE) Μεταβολή του Συντελεστή Συμπιεστότητας (Gas Compressibility Factor Z) συναρτήσει της πίεσης.

Όσον αφορά τον συντελεστή συμπιεστότητας συναρτήσει της πίεσης προκύπτει ότι κατόπιν της εισαγωγής των υπολογιζόμενων τιμών των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου, τα αποτελέσματα βελτιώνονται απόλυτα και η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης είναι σχετικά ακριβής.

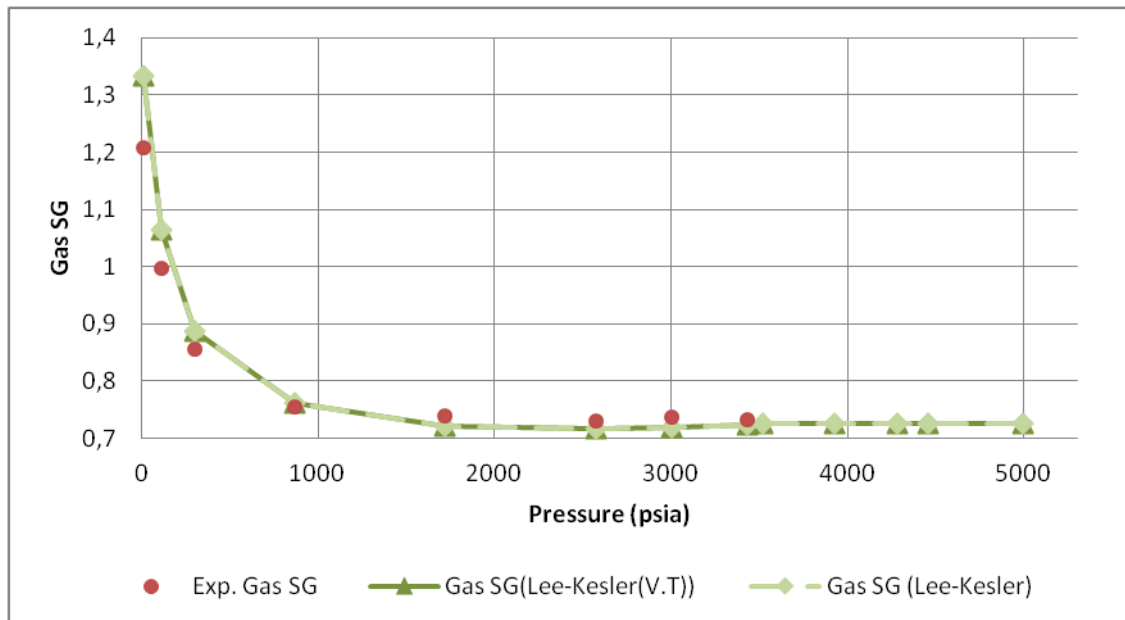


Σχήμα 2.52: (DLE) Μεταβολή του Συντελεστή Συμπιεστότητας (Gas Compressibility Factor Z) συναρτήσει της πίεσης.

Όσον αφορά τον συντελεστή συμπιεστότητας (Z) η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης είναι πολύ ικανοποιητική σε όλο το εύρος πιέσεων και το μέσο απόλυτο σφάλμα είναι 1,03% στην περίπτωση που τα T_c , P_c , ω του C_{13+} έχουν υπολογιστεί από τις συσχετίσεις του T_{wu} και 1,05% όταν έχουν υπολογιστεί από τις συσχετίσεις του Lee-Kesler.



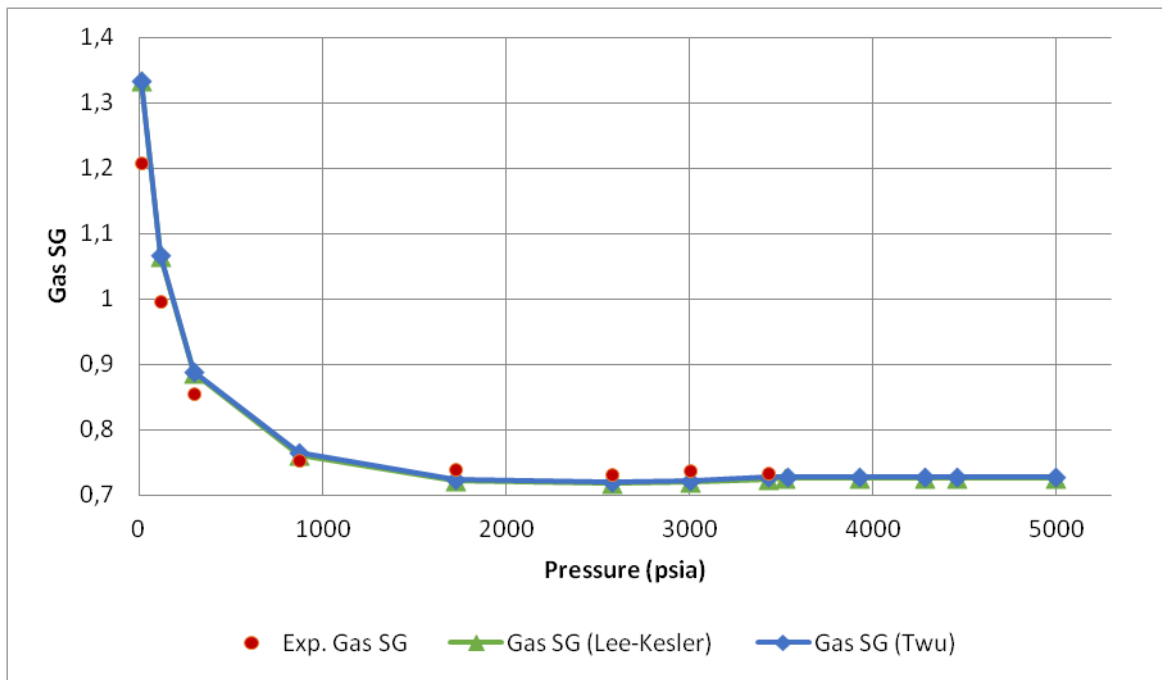
Σχήμα 2.53: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας Αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.



Σχήμα 2.54: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας Αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.

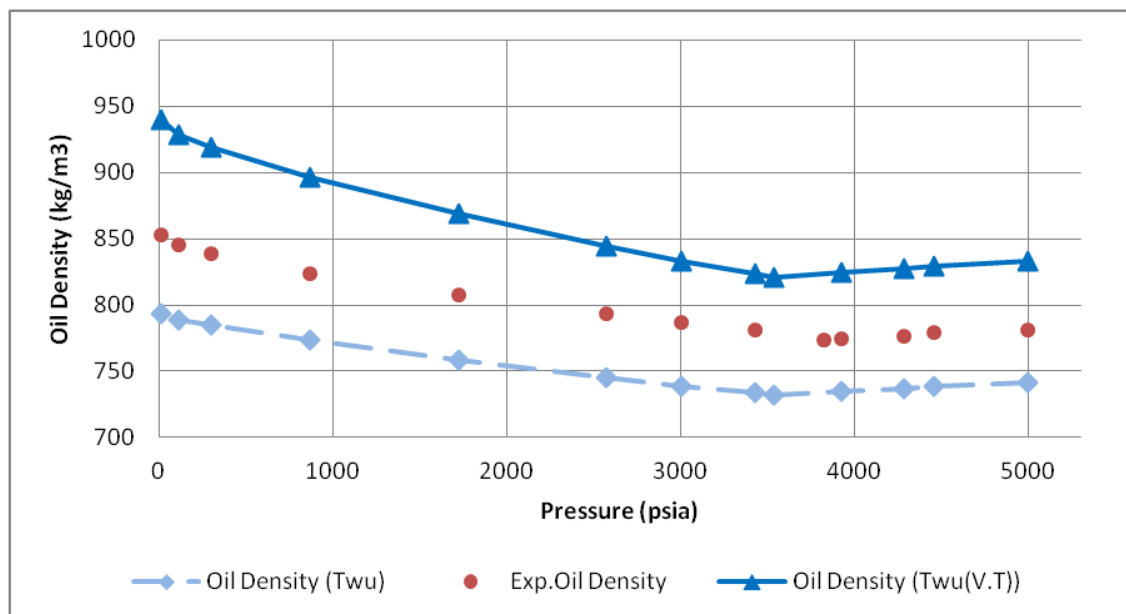
Από τα Σχήματα 2.53 και 2.54 προκύπτει ότι η εισαγωγή των υπολογιζόμενων τιμών των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου στο πρόγραμμα μελέτης, σε κάθε

περίπτωση, δεν επηρεάζει την αρχικά ακριβής πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης όσον αφορά την ειδική πυκνότητα του αερίου συναρτήσει της πίεσης.

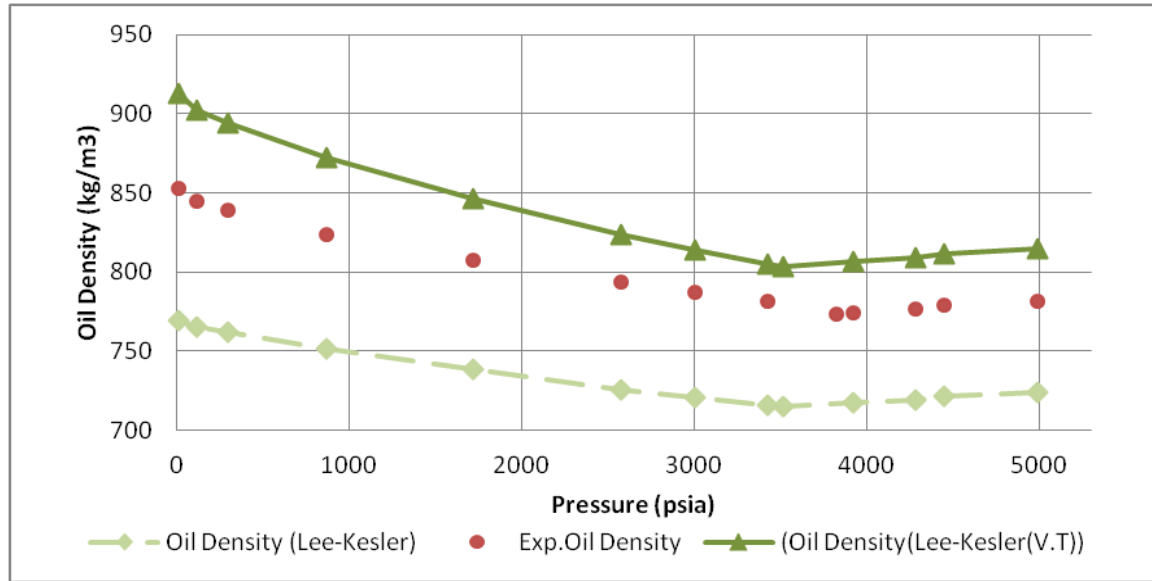


Σχήμα 2.55: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας του Αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 2.55 προκύπτει ότι η περιγραφή της ειδικής πυκνότητας του αερίου είναι, σε κάθε περίπτωση πολύ ικανοποιητική. Το μέσο απόλυτο σφάλμα είναι της τάξεως του είναι και στις δύο περιπτώσεις της τάξεως του 3,61%.

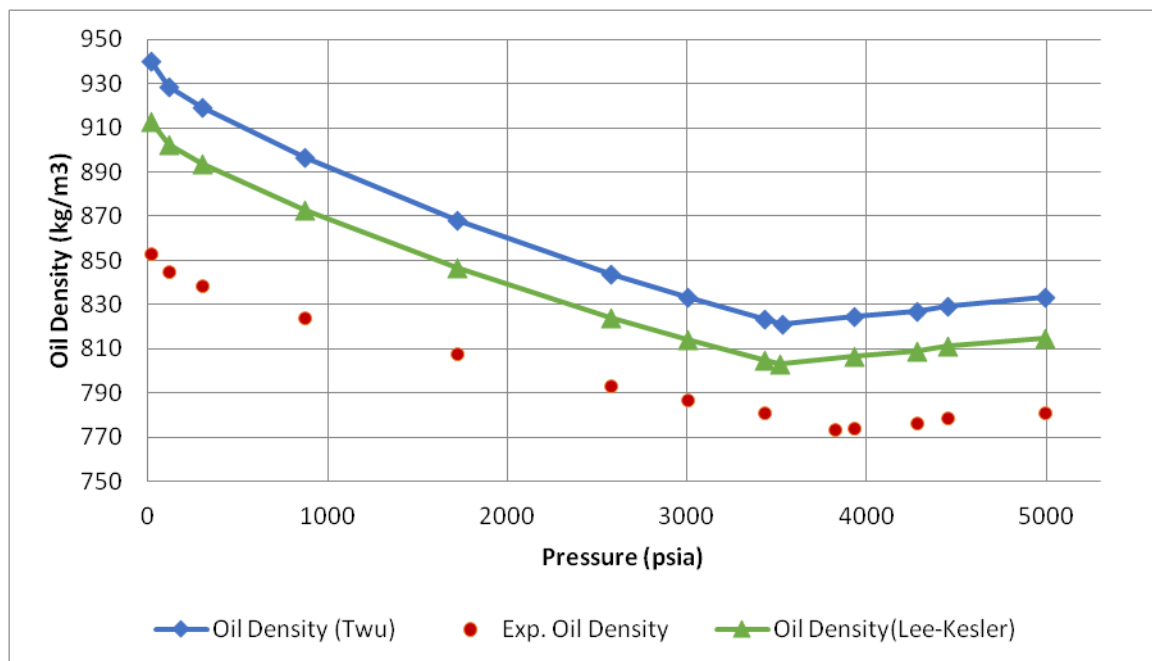


Σχήμα 2.56: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.



Σχήμα 2.57: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.

Στα Σχήματα 2.56 και 2.57 παρατηρείται ότι η εισαγωγή των υπολογιζόμενων τιμών των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου οδηγεί σε υπερεκτίμηση των πειραματικών τιμών της πυκνότητας πετρελαίου συναρτήσει της πίεσης.



Σχήμα 2.58: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 2.58 παρατηρείται ότι η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης είναι αρκετά ικανοποιητική αν και υπάρχει μια σχετική υπερεκτίμηση των πειραματικών δεδομένων. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAEP) είναι της τάξεως του 7,50% στην περίπτωση

υπολογισμού των κρίσιμων ιδιοτήτων του C_{13+} από τις συσχετίσεις του Twu και 4,86% με τις συσχετίσεις του Lee-Kesler.

Θεωρώντας πως με τις συσχετίσεις του Twu και των Lee-Kesler υπολογίστηκαν τιμές κρίσιμων ιδιοτήτων για το ψευδοσυστατικό C_{13+} βάσει των οποίων η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης, όσον αφορά τις λοιπές πειραματικές παραμέτρους που είναι διαθέσιμες από την PVT ανάλυση, είναι εξίσου ικανοποιητική, αποφασίστηκε η παρούσα μελέτη να συνεχιστεί με τιμές T_c , P_c , ω που προσδόθηκαν στο C_{13+} από τις συσχετίσεις του Twu (1984).

3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΠΑΛΙΝΔΡΟΜΗΣΗΣ (REGRESSION ANALYSIS)

Είναι γνωστό πως οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις (EoS) δεδομένων των εγγενών αδυναμιών τους αλλά των ασαφειών που εγκλείουν τόσο οι κρίσιμες ιδιότητες των βαρειών κλασμάτων, όσο και οι τιμές k_{ij} , όπως αναλυτικά έχουν εκτεθεί στα προηγούμενα κεφάλαια της εργασίας αυτής, υστερούν αλλού λιγότερο, αλλού περισσότερο στην πρόρρηση των πειραματικών PVT δεδομένων.

Κοινή πρακτική αποτελεί η ρύθμιση κάποιων παραμέτρων, κυρίως των T_c , P_c , ω ή και κάποιων τιμών k_{ij} , (συνήθως των βαρέων συστατικών του μίγματος) με ανάλυση παλινδρόμησης (regression analysis) για να προσεγγιστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια πειραματικά δεδομένα.

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος παλινδρόμησης που περιλαμβάνεται και σε λογισμικά πακέτα όπως το Winprop, είναι η τεχνική παλινδρόμησης με δυναμική επιλογή παραμέτρων για την ταύτιση της συμπεριφοράς φάσεων, όπως προτάθηκε από τον Agarwal το 1987. Η εργασία του εστιάστηκε στη βελτιστοποίηση της μεθόδου ελαχίστων τετραγώνων του Dennis (1981) εισάγοντας κάποιες άλλες μη γραμμικές έννοιες για τη βελτιστοποίηση της κατεύθυνσης αλλά και του μεγέθους του βήματος που πραγματοποιείται κατά την παλινδρόμηση. Η εισαγωγή της δυναμικής επιλογής που χρησιμοποίησε, των περισσότερο ουσιαστικών παραμέτρων μέσα από ένα πλήθος παραμέτρων που δύναται να χρησιμοποιηθούν κατά την παλινδρόμηση, αποτελεί σημαντικό εργαλείο στην προσπάθεια της πρόρρησης μιας καταστατικής εξίσωσης καθώς παρακάμπτει τη δυσκολία να επιλεγθούν εξαρχής οι καλύτερες παράμετροι για την παλινδρόμηση.

Η εφαρμογή μιας στρατηγικής δυναμικής επιλογής παραμέτρων για τη ρύθμιση μιας καταστατικής εξίσωσης απαιτεί την επίλυση ενός μη γραμμικού προβλήματος βελτιστοποίησης (όπως οι υπολογισμοί που υφίστανται κατά την εκτόνωση ή για τον υπολογισμό της πίεσης κορεσμού). Υπό τη μορφή ελαχίστων τετραγώνων το πρόβλημα βελτιστοποίησης μπορεί να αποδοθεί ως εξής:

$$\text{minimize } f(x) = R(x)^T R(x) = \sum_{i=1}^{n_m} r_i(x)^2 \quad (3.1)$$

όπου

$$x = [x_1, x_2, \dots, x_{n_r}]^T$$

είναι το διάνυσμα των παραμέτρων παλινδρόμησης, και n_r ο αριθμός των παραμέτρων της παλινδρόμησης και n_m ο αριθμός των μετρήσεων που πρέπει να ταυτιστούν. Συνήθως $n_m > n_r$. Τα στοιχεία της συνάρτησης $R(x)$ συμβολίζονται με τα $r_i(x)$ τα οποία είναι μη γραμμικά στο x . Η προσαρμογή της καταστατικής εξίσωσης για να ταιριάζει με ένα πλήθος πειραματικών δεδομένων y , εκφράζεται ως εξής:

$$r_i = \frac{e_i(x) - y_i}{y_i}$$

όπου $E(x)$ είναι τα αποτελέσματα της καταστατικής εξίσωσης:

$$E(x) = [e_1(x), e_2(x), \dots, e_{n_m}(x)]^T$$

και y τα πειραματικά σημεία:

$$y = [y_1, y_2, \dots, y_{n_m}]^T$$

Το μη γραμμικό πρόβλημα ελαχίστων τετραγώνων αποτελεί η προσαρμογή των x ώστε τα αποτελέσματα της καταστατικής εξίσωσης (EoS) να ταυτιστούν με τις πειραματικές μετρήσεις. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να επιλυθεί με διάφορες μεθόδους μη γραμμικής εκτίμησης και βελτιστοποίησης παραμέτρων. Η ειδική δόμηση ωστόσο του μη γραμμικού προβλήματος ελαχίστων τετραγώνων απαιτεί μεθόδους που θα λαμβάνουν υπόψη αυτή την ιδιαιτερότητα, όπως αποτελεί η μέθοδος του Agarwal.

Όπως προαναφέρθηκε το λογισμικό Winprop χρησιμοποιεί την τεχνική παλινδρόμησης του Agarwal. Έτσι λοιπόν από μία συγκεκριμένη λίστα παραμέτρων κατά τη διαδικασία παλινδρόμησης επιλέγονται πρώτα οι παράμετροι με τη μεγαλύτερη ευαισθησία. Η διαδικασία πραγματοποιείται με ένα μικρό αριθμό παραμέτρων κάθε φορά. Με την επίτευξη του μεγίστου ή ελαχίστου ορίου που έχει τεθεί σε κάθε παράμετρο ή όταν εκτιμάται ότι δεν συνεισφέρει πλέον στη βελτίωση της ταύτισης, αντικαθίσταται από την επόμενη παράμετρο που δεν έχει χρησιμοποιηθεί από την επιλεγμένη λίστα. Επομένως είναι εφικτό να χρησιμοποιηθεί μία μεγάλη λίστα παραμέτρων αλλά η διαδικασία της παλινδρόμησης θα πραγματοποιείται μόνο με ένα μικρό αριθμό παραμέτρων τη φορά ξεκινώντας από τις πιο ευαίσθητες παραμέτρους και καταλήγοντας στις λιγότερες ευαίσθητες.

Στο παρόν μέρος της εργασίας εφαρμόζεται ανάλυση παλινδρόμησης με παραμέτρους τις κρίσιμες ιδιότητες και τον ακεντρικό παράγοντα του ψευδοσυστατικού, C_{13+} , που αποτελεί και την τελευταία ομάδα συστατικών της εργαστηριακής ανάλυσης PVT, με στόχο τη βελτιστοποίηση του υπολογισμού της πειραματικής τιμής της πίεσης κορεσμού (bubble point) του μίγματος.

Στη συνέχεια, πραγματοποιείται προσδιορισμός και όλων των πειραματικών PVT δεδομένων.

Πραγματοποιήθηκαν δύο δοκιμές παλινδρόμησης, στη μεν πρώτη ως παράμετροι παλινδρόμησης χρησιμοποιήθηκαν η κρίσιμη πίεση, η κρίσιμη θερμοκρασία και ο ακεντρικός παράγοντας του ψευδοσυστατικού C_{13+} , ενώ στη δεύτερη μόνο η κρίσιμη πίεση και η κρίσιμη θερμοκρασία του C_{13+} . Πρέπει να σημειωθεί ότι το ψευδοσυστατικό C_{13+} αποτελεί το 25,82% της σύστασης του πετρελαϊκού μίγματος και αναμένεται ότι πιθανά και μικρές αλλαγές στις ιδιότητες που το χαρακτηρίζουν θα έχουν ως αποτέλεσμα σημαντικές μεταβολές στα αποτελέσματα της καταστατικής εξίσωσης.

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δύο αναλύσεων παλινδρόμησης, οι μεταβολές των παραμέτρων που χρησιμοποιήθηκαν και τα αντίστοιχα αποτελέσματα αναφορικά με τον προσδιορισμό της πίεσης κορεσμού του μίγματος σε κάθε περίπτωση.

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα αναλύσεων παλινδρόμησης και μεταβολές παραμέτρων.

				Υπολογιζόμενη τιμή Πίεσης Κορεσμού (psia)
Παράμετρος	Tc (K)	Pc (atm)	ω	
Αρχική Τιμή	826,49	16,26	0,7334	3533,06
<i>1η Ανάλυση παλινδρόμησης</i>				
Τελική Τιμή	856,04	16,41	0,7457	3826,16
% Μεταβολή	3,58%	0,94%	1,67%	
<i>2η Ανάλυση Παλινδρόμησης</i>				
Τελική τιμή	862,34	16,45	-	3826,13

% Μεταβολή	4,34%	1,14%	-	
Πειραματική Τιμή Πίεσης Κορεσμού				3826,09

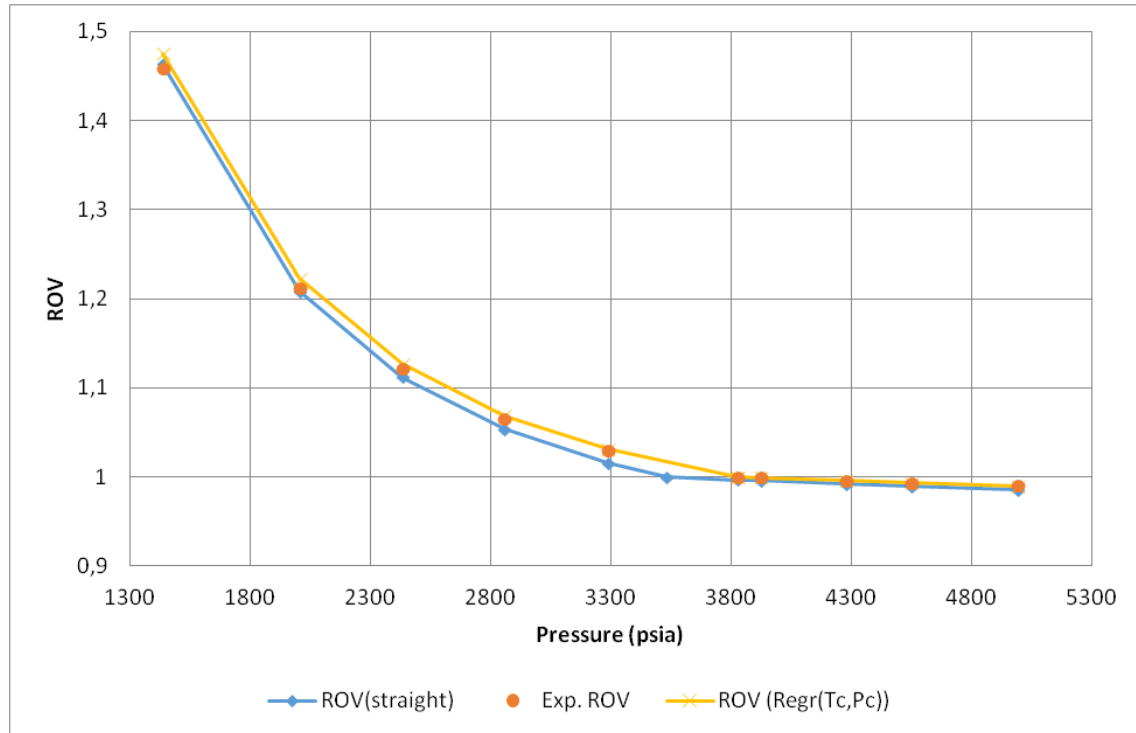
Και στις δύο περιπτώσεις η πίεση κορεσμού προσδιορίζεται με απόλυτη ακρίβεια, ενώ αρχικά, η προρρημένη τιμή της είχε μια απόκλιση της τάξης του 7,7 %.

Επίσης, παρατηρείται ότι οι μεταβολές που υφίστανται οι ιδιότητες (T_c , P_c , ω) του ψευδοσυστατικού C_{13+} , είναι σχετικά μικρές ($AAE < 4,3\%$) σε σχέση με τις τιμές των παραμέτρων αυτών όπως εκτιμώνται από τις συσχετίσεις του T_{wu} .

Κατά την πρώτη ανάλυση παλινδρόμησης παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη μεταβολή είναι στην τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας και του ακεντρικού παράγοντα (αύξηση κατά 3,58% και 1,67% αντίστοιχα), ενώ η τιμή της κρίσιμης πίεσης μεταβάλλεται κατά ποσοστό μικρότερο του 1%. Η αύξηση της τιμής της κρίσιμης θερμοκρασίας αλλά και του ακεντρικού παράγοντα υποδεικνύει ότι για να προσδιοριστεί με ακρίβεια η πειραματική τιμή της πίεσης κορεσμού, το ψευδοσυστατικό C_{13+} πρέπει να εκτιμηθεί ως σχετικά βαρύτερο από ότι προκύπτει με βάση τις συσχετίσεις του T_{wu} . Κατά τη δεύτερη ανάλυση παλινδρόμησης, στην οποία δε συμμετέχει ως παράμετρος ο ακεντρικός παράγοντας, παρατηρείται μια μικρή πρόσθετη μεταβολή στην τιμή της κρίσιμης θερμοκρασίας της τάξης του 0,76%, ενώ αντίστοιχη είναι και η πρόσθετη μεταβολή της τιμής της κρίσιμης πίεσης. Ως εκ τούτου, η πρόρρηση των λοιπών PVT παραμέτρων πραγματοποιήθηκε με βάση τα αποτελέσματα της δεύτερης ανάλυσης παλινδρόμησης.

Στη συνέχεια η “ρυθμισμένη” καταστατική εξίσωση χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των λοιπών πειραματικών PVT δεδομένων και αφορούν στο πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (CCE) και στο πείραμα διαφορικής εκτόνωσης (DLE).

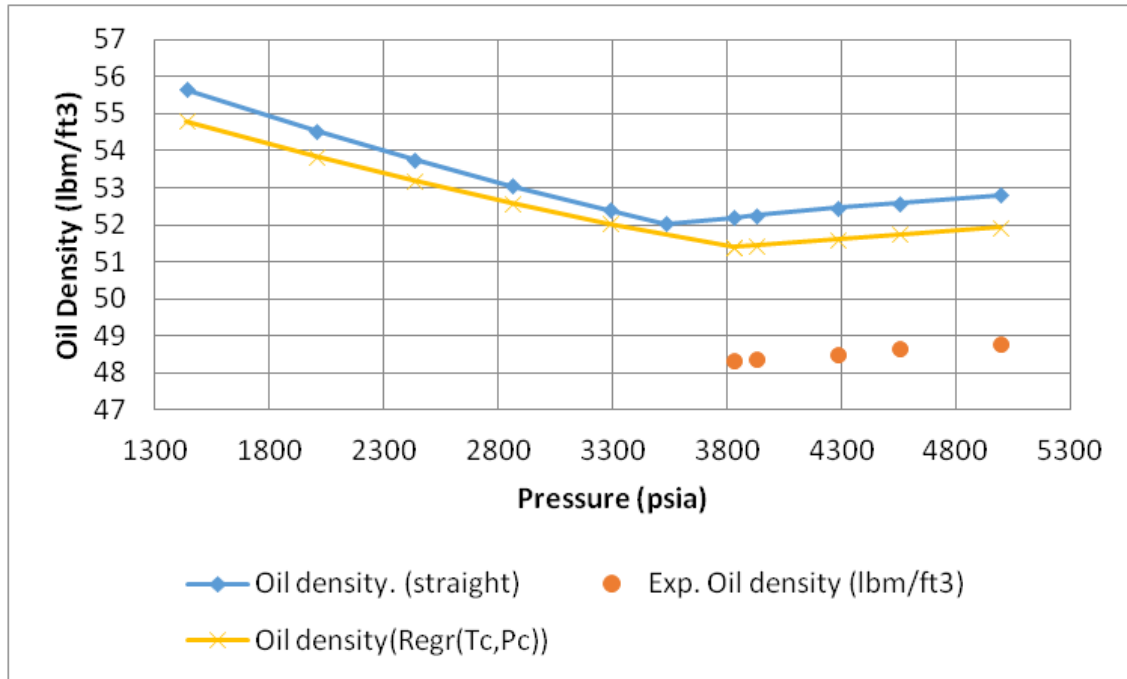
Στα Σχήματα 3.1 έως 3.2 παρουσιάζονται τα πειραματικά CCE δεδομένα (experimental data), τα αποτελέσματα της πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης (χωρίς ανάλυση παλινδρόμησης - straight prediction) όπου στις κρίσιμες ιδιότητες P_c , T_c και στον ακεντρικό παράγοντα του C_{13+} έχουν προσδοθεί τιμές από τη συσχέτιση του T_{wu} , όπως και τα αποτελέσματα προσδιορισμού της καταστατικής εξίσωσης μετά την ρύθμιση της επί της τιμής του σημείου κορεσμού (regressed EoS) βάσει των αποτελεσμάτων και των δύο αναλύσεων παλινδρόμησης.



Σχήμα 3.1: (CCE)Μεταβολή Σχετικού όγκου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 3.1 προκύπτει ότι η καταστατική εξίσωση περιγράφει, σε κάθε περίπτωση με πολύ καλή ακρίβεια το σχετικό όγκο πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης. Η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης υστερεί σχετικά στις μεσαίες πιέσεις, ενώ τα αποτελέσματα αυτά βελτιώνονται με τις νέες τιμές T_c , P_c του C_{13+} . Το μέσο απόλυτο σφάλμα (AAE) είναι 0,1% στην περίπτωση όπου η ανάλυση παλινδρόμησης γίνεται με παραμέτρους τα T_c , P_c .

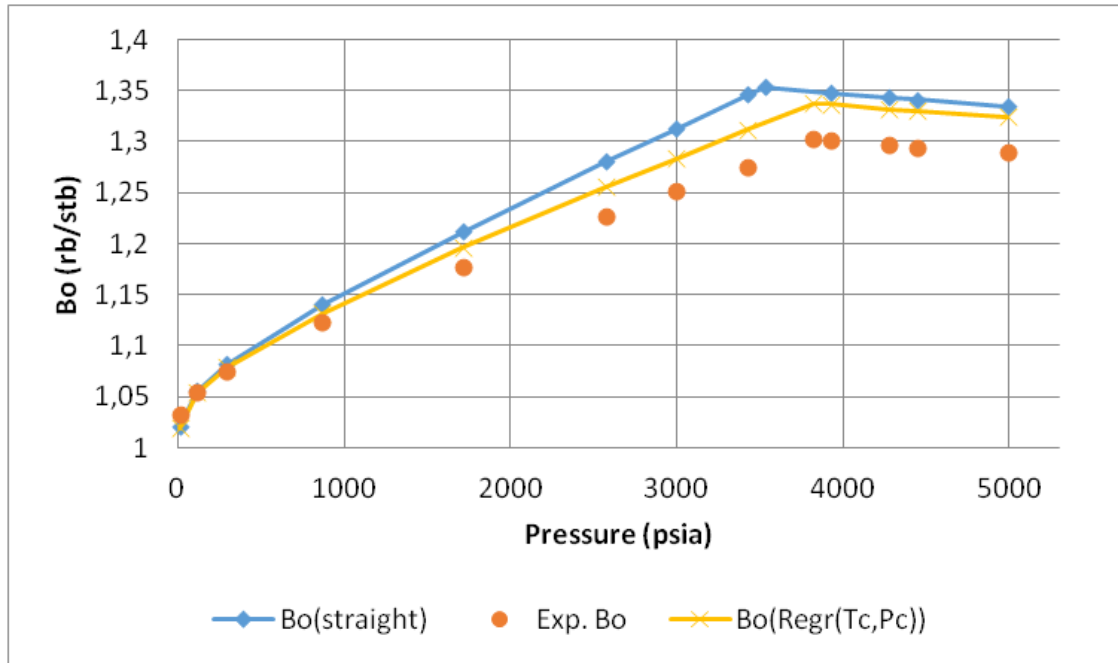
Μετά την ανάλυση παλινδρόμησης επαναπροσδιορίζεται η σύσταση του ψευδοσυστατικού C_{13+} που όπως προαναφέρθηκε πλέον παρουσιάζεται σαν μια ομάδα υδρογονανθράκων με λίγο βαρύτερα στοιχεία στη σύσταση της. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να προσεγγίζεται με πολύ μεγαλύτερη ακρίβεια η υγρή φάση του μίγματος υδρογονανθράκων του ταμειυτήρα.



Σχήμα 3.2: (CCE) Διάγραμμα μεταβολής της Πυκνότητας του Πετρελαίου συναρτήσει της πίεσης

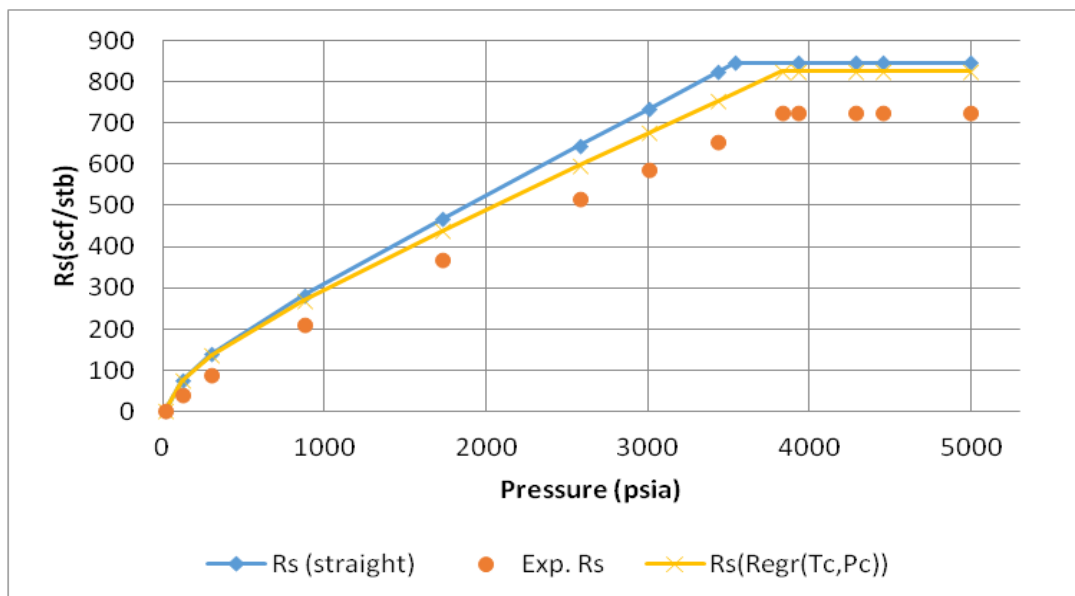
Στο Σχήμα 3.2 παρατηρείται καλύτερη προσέγγιση του συνόλου των πειραματικών σημείων της πυκνότητας του πετρελαίου κατόπιν της ανάλυσης παλινδρόμησης. Η αρχική απόκλιση (AAE%) πριν την ανάλυση στο σύνολο των πειραματικών σημείων της καμπύλης ήταν 8,1%. Στην περίπτωση που η ανάλυση παλινδρόμησης γίνεται με παραμέτρους T_c , P_c η απόκλιση είναι 6,4%.

Στα Σχήματα 3.3 έως 3.8 παρουσιάζονται αντίστοιχα τα πειραματικά δεδομένα και τα αποτελέσματα της πρόρρησης για το πείραμα διαφορικής εκτόνωσης (DLE).



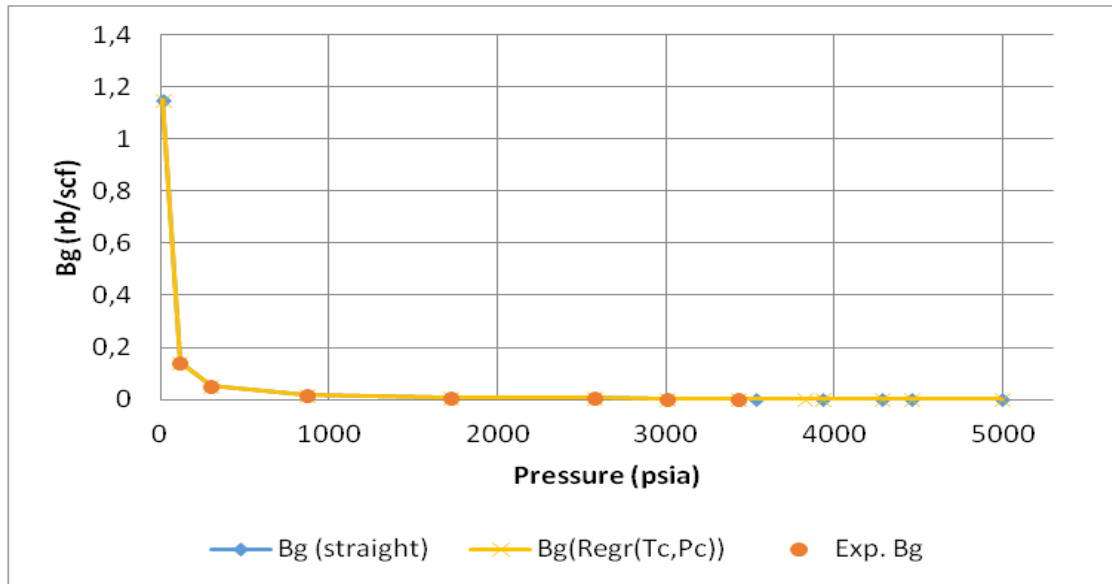
Σχήμα 3.3: (DLE) Διάγραμμα μεταβολής του Συντελεστή Μεταβολής Όγκου πετρελαίου (B_o) συναρτήσει της πίεσης.

Όσον αφορά την παράμετρο B_o , η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης είναι, σε κάθε περίπτωση, πολύ ικανοποιητική σε όλο το εύρος των πιέσεων και γίνεται ακόμα καλύτερη όσο η πίεση μειώνεται. Μετά την ανάλυση παλινδρόμησης, υπάρχει περαιτέρω βελτίωση των αποτελεσμάτων ιδιαίτερα στις υψηλότερες πιέσεις. Το μέσο απόλυτο σφάλμα είναι της τάξης του 2,99% μετά την πρόρρηση και 1,91% μετά την ανάλυση παλινδρόμησης.



Σχήμα 3.4: (DLE) Διάγραμμα μεταβολής του λόγου διαλελυμένου όγκου αερίου προς πετρέλαιο (R_s) συναρτήσει της πίεσης.

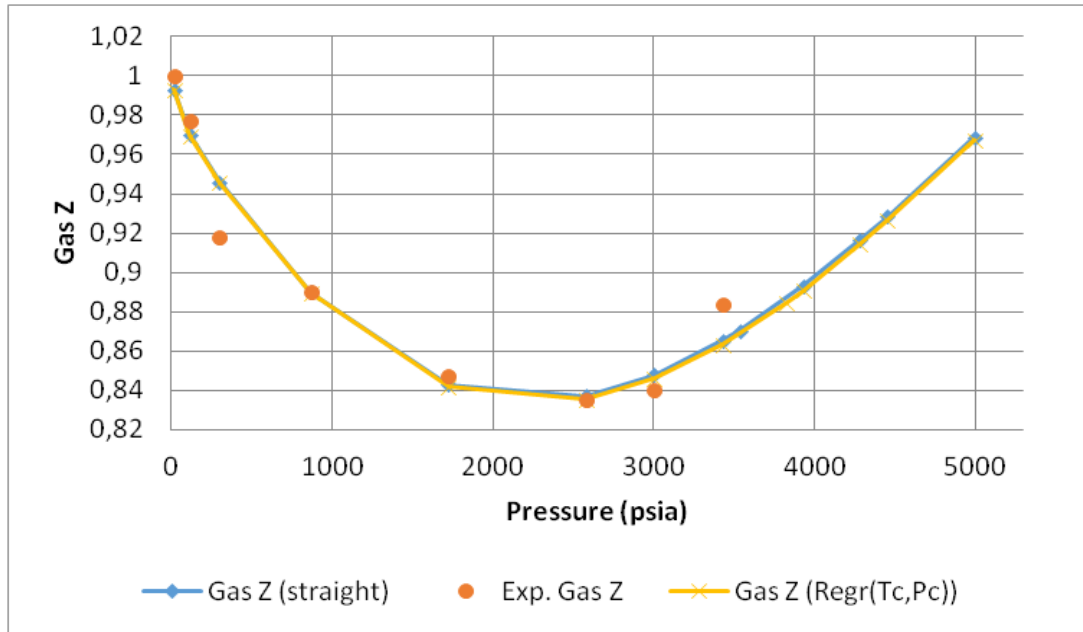
Από τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.4 προκύπτει ότι με τη καταστατική εξίσωση σε κάθε περίπτωση γίνεται υπερεκτίμηση των πειραματικών τιμών του R_s , σε όλο το εύρος των πιέσεων. Μετά την ανάλυση παλινδρόμησης υπάρχει μια σχετική βελτίωση των αποτελεσμάτων. Το μέσο απόλυτο σφάλμα ήταν 21,16% με την απευθείας πρόρρηση και μειώνεται σε 18,61% μετά την ανάλυση παλινδρόμησης.



Σχήμα 3.5: (DLE) Διάγραμμα Συντελεστή Μεταβολής Όγκου του Αερίου (B_g) συναρτήσει της πίεσης.

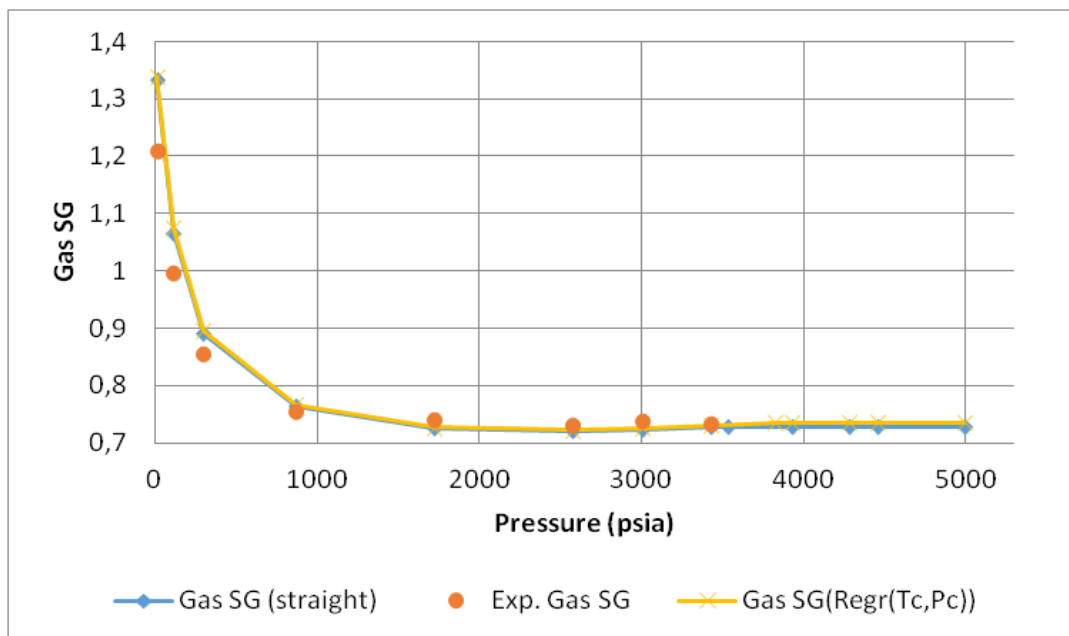
Στο Σχήμα 3.5 το αρχικά μικρό μέσο απόλυτο σφάλμα (AAE%) που είναι της τάξης του 1,21% από το σύνολο των πειραματικών δεδομένων δεν μειώνεται περαιτέρω.

Στα διαγράμματα τα οποία περιγράφουν την αέρια φάση του ταμειυτήρα όπως στο διάγραμμα ιξώδους αερίου, του συντελεστή συμπίεστικότητας Z αερίου, ειδικό βάρος αερίου παρατηρείται ότι οι μεταβολές μετά την ανάλυση παλινδρόμησης είναι πρακτικά αμελητέες, γεγονός αναμενόμενο αφού υπάρχει ήδη μια πολύ καλή περιγραφή της αέριας φάσης. Η μόνη μεταβολή στα διαγράμματα που περιγράφουν την αέρια φάση μετά την ανάλυση παλινδρόμησης είναι η προς τα δεξιά μετατόπιση των καμπυλών που οφείλεται στην καλύτερη προσέγγιση της πίεσης κορεσμού.



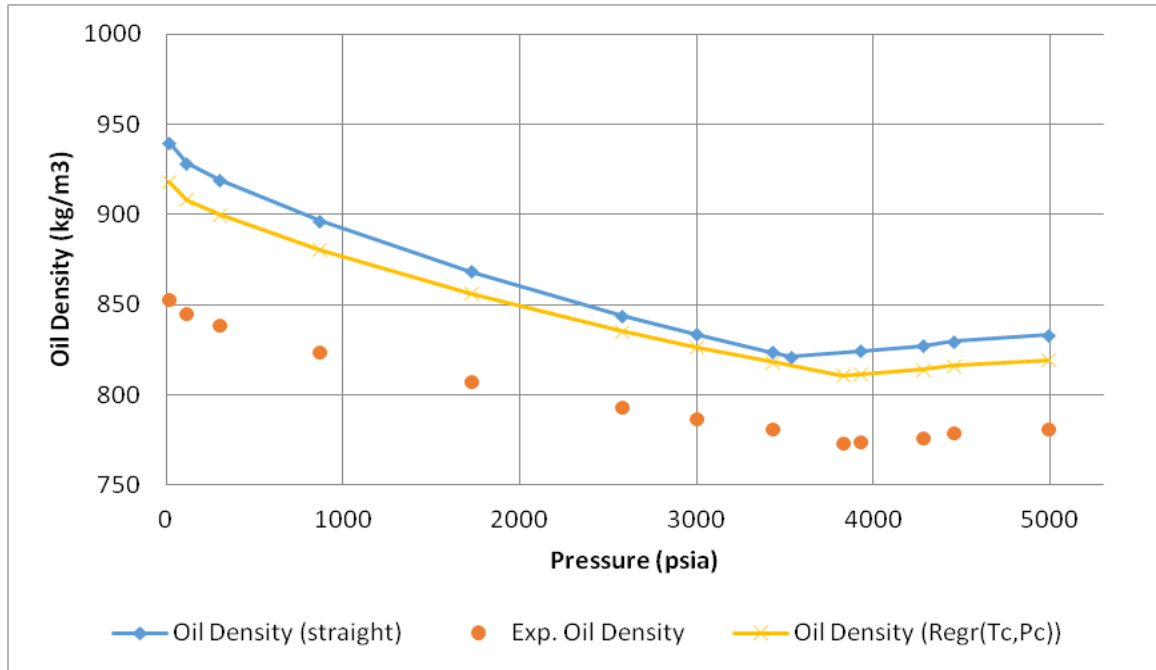
Σχήμα 3.6: (DLE) Διάγραμμα μεταβολής του συντελεστή συμπίεσότητας (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης.

Στο Σχήμα 3.6 παρατηρείται ότι μετά την ανάλυση παλινδρόμησης η αρχικά καλή προσέγγιση που υπάρχει στα πειραματικά σημεία του πειράματος δεν βελτιστοποιείται περαιτέρω. Το αρχικό μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) είναι 1,03% και παραμένει ίδιο και μετά την ανάλυση παλινδρόμησης που πραγματοποιείται.



Σχήμα 3.7: (DLE) Διάγραμμα μεταβολής της ειδικής πυκνότητας Αερίου (Gas SG) σε σχέση με την πίεση βάσει του πειράματος Διαφορικής Εκτόνωσης (DLE)

Στο Σχήμα 3.7 που παρουσιάζεται η μεταβολή της ειδικής πυκνότητας του αερίου υπάρχει εξαρχής μια ικανοποιητική πρόρρηση και το μέσο απόλυτο σφάλμα (AAE%) από 3,61% αυξάνεται σε 3,76% μετά την ανάλυση παλινδρόμησης.



Σχήμα 3.8: (DLE) Διάγραμμα Μεταβολής της πυκνότητας του πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 3.8 προκύπτει ότι κατόπιν της ανάλυσης παλινδρόμησης η περιγραφή της πυκνότητας του πετρελαίου είναι σχετικά πιο ικανοποιητική σε όλο το εύρος πιέσεων αν και συνεχίζει να γίνεται υπερεκτίμηση των πειραματικών τιμών με την καταστατική εξίσωση. Το μέσο απόλυτο σφάλμα με τις νέες τιμές T_c , P_c του C_{13+} είναι 5,80%.

4. ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΨΕΥΔΟΣΥΣΤΑΤΙΚΟΥ C₁₃₊ (PSEUDOCOMPONENT SPLITTING)

Τα ομαδοποιημένα κλάσματα C₊ (ψευδοσυστατικά) αποτελούν ένα σημαντικό μέρος της σύστασης των ρευστών υδρογονανθράκων δεδομένου ότι δεν είναι δυνατή η πλήρης ανάλυση της σύστασής τους. Συνιστούν ένα μεγάλο πρόβλημα στην πρόρρηση των θερμοδυναμικών ιδιοτήτων καθώς και την ογκομετρική συμπεριφορά των ρευστών από την καταστατική εξίσωση λόγω της δυσκολίας χαρακτηρισμού του ομαδοποιημένου ψευδοσυστατικού, όσον αφορά τις κρίσιμες ιδιότητες του καθώς και τον ακεντρικό παράγοντα.

Συνήθως αυτά τα ψευδοσυστατικά, γνωστά και ως C₊ κλάσματα περιέχουν έναν απροσδιόριστο αριθμό ενώσεων.

Όταν δεν υπάρχουν εργαστηριακά δεδομένα από ανάλυση σημείου βρασμού (True Boiling point (TBP) distillation) ή χρωματογραφική ανάλυση (chromatographic analysis) για το ομαδοποιημένο ψευδοσυστατικό σε ένα μίγμα υδρογονανθράκων, εσφαλμένες προβλέψεις και συμπεράσματα είναι πιθανό να προκύψουν εάν το ομαδοποιημένο ψευδοσυστατικό χρησιμοποιηθεί απ' ευθείας σαν ένα συστατικό στη μελέτη συμπεριφοράς φάσεων. Πολλοί συγγραφείς υποδεικνύουν ότι αυτά τα σφάλματα μπορούν να μειωθούν ουσιαστικά με τον διαχωρισμό (splitting) του ψευδοσυστατικού σε έναν διαχειρίσιμο αριθμό επιμέρους κλασμάτων (ψευδοσυστατικών) για τους υπολογισμούς της καταστατικής εξίσωσης.

Κύριο πρόβλημα αποτελεί ο τρόπος που πρέπει να διαχωριστεί το ομαδοποιημένο ψευδοσυστατικό σε έναν αριθμό επιμέρους ψευδοσυστατικών, τα οποία θα συνοδεύονται από εκτιμήσεις τιμών σύστασης, μοριακού βάρους και ειδικής πυκνότητας. Αυτές οι χαρακτηριστικές ιδιότητες κάθε επιμέρους κλάσματος, όταν συνδυάζονται κατάλληλα, θα πρέπει να ταιριάζουν με τις ιδιότητες του ομαδοποιημένου ψευδοσυστατικού, τα οποία είναι το μοριακό βάρος (M)₊ και ειδική πυκνότητα (γ)₊, αναφερόμενοι στο μοριακό βάρος και την ειδική πυκνότητα του αρχικού ομαδοποιημένου συστατικού.

Αν και πολλοί ερευνητές έχουν ασχοληθεί με το θέμα αυτό και στη βάση των εργασιών τους έχουν προταθεί διάφορες μεθοδολογίες απλές έως πολύ σύνθετες, η πλέον διαδομένη στην πετρελαϊκή βιομηχανία είναι η μεθοδολογία που προτάθηκε από τον Whitson το 1983 για το διαχωρισμό του C₇₊ σε επιμέρους ψευδοσυστατικά. Η μέθοδος Whitson

βασίζεται στην κατανομή πυκνότητας πιθανότητας gamma (gamma probability function), η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την περιγραφή της μοριακής κατανομής του ομαδοποιημένου ψευδοστατικού C_{7+} . Αντίθετα με όλες τις άλλες μεθόδους διαχωρισμού, η μεθοδολογία αυτή έχει την ευελιξία να περιγράψει ένα ευρύτερο φάσμα κατανομής, προσαρμόζοντας τη διακύμανση της, η οποία εμπεριέχεται ως ρυθμιζόμενη παράμετρος. Ο Whitson εξέφρασε την εξίσωση στην παρακάτω μορφή:

$$p(M) = \frac{(M - \eta)^{\alpha-1} \exp \{ -[(M - \eta)/\beta] \}}{\beta^\alpha \Gamma(\alpha)} \quad (4.1)$$

όπου

$$\beta = \frac{(MC_{7+}) - \eta}{\alpha}$$

όπου Γ = η κατανομή πυκνότητας πιθανότητας gamma

Ο Whitson υποδεικνύει ότι οι τρεις παράμετροι στην κατανομή gamma είναι το α , το η και το MWC_{7+} .

Η βασική παράμετρος α καθορίζει τη μορφή της κατανομής και η τιμή της συνήθως κυμαίνεται από 0,5 έως 2,5 για τα ρευστά του ταμειυτήρα. Για τιμή $\alpha=1$ η κατανομή γίνεται εκθετική (exponential distribution). Η εφαρμογή της κατανομής αυτής σε βαρέα πετρέλαια, δίνει ανώτατες τιμές στην παράμετρο α μεταξύ 25-30, το οποίο στατιστικά προσεγγίζει την κανονική λογαριθμική κατανομή (log-normal distribution).

Ο Whitson σημειώνει επίσης, ότι η παράμετρος η μπορεί να ερμηνευτεί φυσικά, ως το ελάχιστο μοριακό βάρος που βρίσκεται στο ψευδοστατικό C_{7+} .

Μια κατά προσέγγιση σχέση μεταξύ του α και του η είναι :

$$\eta \approx \frac{110}{1 - (1 + 4/\alpha^{0,7})}$$

Το 1989, οι Whitson, Anderson και Soreide, επινόησαν μια πιο χρήσιμη εφαρμογή της gamma με τη χρήση της ολοκλήρωσης Gauss (Gaussian quadrature function) για την περιγραφή της μοριακής κατανομής του κλάσματος C_{7+} .

Ο Whitson και οι συν συγγραφείς του προτείνουν την παρακάτω διαδικασία για τον διαχωρισμό του ψευδοστατικού C_{7+} σε κλάσματα βάσει της ολοκλήρωσης Gauss. (Tarek Ahmed 2007)

- Έχοντας το μοριακό βάρος (M) και την ειδική πυκνότητα (γ) του C_+ , υπολογίζεται η παράμετρος χαρακτηρισμού του Watson K_w (Watson's characterization parameter) από τη σχέση

$$K_w \approx 4,5579 \left[\frac{M^{0,15178}}{\gamma^{0,84573}} \right]$$

Η παράμετρος αυτή αποτελεί ένα ποιοτικό μέτρο της σύστασης του πετρελαϊκού μίγματος, η οποία ανάλογα με τις τιμές που λαμβάνει κατατάσσει το μίγμα ως προς τη σύσταση του σε παραφίνες, ναφθένια και αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Η παραπάνω σχέση αποτελεί πρόταση του Whitson για τη μορφή που πρέπει να έχει όταν τα δεδομένα είναι το μοριακό βάρος και την ειδική πυκνότητα.

- Επιλογή του αριθμού των κλασμάτων, N στα οποία θα διαχωριστεί το ψευδοσυστατικό C_+
- Βάσει του αριθμού κλασμάτων (N) που επιλέχθηκαν, γίνεται εφαρμογή της ολοκλήρωσης Gauss με χρήση μεταβλητών X_i καθώς και συντελεστών βαρύτητας W_i τα οποία επιλέγονται από μαθηματικά εγχειρίδια.
- Γίνεται προσδιορισμός των παραμέτρων η και α . Όταν υπάρχει έλλειψη TBP πειραματικών δεδομένων για τον προσδιορισμό των δύο αυτών παραμέτρων προτείνεται η χρήση των τιμών $\eta = 90$ και $\alpha = 1$.
- Γίνεται προσδιορισμός του μοριακού βάρους του τελευταίου κλάσματος N από τη σχέση :

$$M_N = 2.5M_{C_{7+}}$$

- Υπολογισμός της παραμέτρου β^* από τη σχέση :

$$\beta^* = \frac{M_N - \eta}{X_N}$$

- Υπολογισμός της παραμέτρου ∂ από τη σχέση :

$$\partial = \exp\left(\frac{\alpha\beta^*}{M_{C_{7+}} - \eta} - 1\right)$$

- Υπολογισμός του μοριακού κλάσματος z_i και του μοριακού βάρους M_i για κάθε κλάσμα εφαρμόζοντας τις παρακάτω σχέσεις

$$z_i = z_{C_{7+}} + [W_i f(X_i)]$$

$$M_i = \eta + \beta^* X_i$$

όπου

$$f(X_i) = \frac{(X_i)^{\alpha-1} (1 + \ln\theta)^\alpha}{\Gamma(\alpha) \theta^{X_i}}$$

με $i=1, \dots, N$

- Γίνεται σύγκριση του μετρούμενου πειραματικού μοριακού βάρους του C_{7+} με το μοριακό βάρος M_{C+}^* που υπολογίζεται από τον τύπο:

$$M_{C+}^* = \sum_{n=7}^N \left(\frac{Z_n}{Z_{C+}} \right) M_n$$

- Χρησιμοποιώντας την τιμή K_w όπως υπολογίστηκε παραπάνω, υπολογίζεται η ειδική πυκνότητα κάθε κλάσματος :

$$\gamma_i = 6.0108 \left[\frac{M_i^{0,17947}}{K_w^{1,18241}} \right]$$

Στην παρούσα μελέτη το τελευταίο ψευδοσυστατικό που προκύπτει από τη χημική ανάλυση του πετρελαϊκού μίγματος ήταν το C_{13+} . Προκειμένου να μελετηθεί η διαχωρισμός του σε επιμέρους κλάσματα, εφαρμόστηκε η μεθοδολογία Whitson και στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζεται το αποτέλεσμα του διαχωρισμού του C_{13+} σε 3 ψευδοσυστατικά, HYP01, HYP02, HYP03, η γραμμομοριακή σύσταση κάθε ενός στο πετρελαϊκό μίγμα, το μοριακό βάρος (MW), η ειδική πυκνότητα (SG) καθώς και οι τιμές T_c , P_c , ω , κάθε επιμέρους ψευδοσυστατικού που εκτιμήθηκαν με τη συσχέτιση του Twu που επιλέχθηκε για τον προσδιορισμό των κρίσιμων ιδιοτήτων. Τα ψευδοσυστατικά αυτά αντικατέστησαν το αρχικό ψευδοσυστατικό C_{13+} στη σύσταση του πετρελαϊκού μίγματος.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα διαχωρισμού του C_{13+} σε 3 ψευδοσυστατικά (HYP01, HYP02, HYP03).

Ψευδοσυστατικό	SG	MW	P_c	T_c	ω	% Σύστασης
HYP01	0,86303053	210,854	17,9134	756,969	0,60934	16,58
HYP02	0,93405244	378,111	11,4153	913,772	1,01755	7,59
HYP03	1,0218089	733,875	7,8745	1098,670	1,34695	1,66

Παράλληλα στην παρούσα φάση πραγματοποιείται ο υπολογισμός των τιμών των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης των ψευδοσυστατικών τα οποία προήλθαν από τον διαχωρισμό του C_{13+} με τη χρήση των γενικευμένων συσχετίσεων που παρουσιάστηκαν στην ενότητα 2.3 (Δυαδικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης (Binary Interaction Parameters)). Πιο συγκεκριμένα οι τιμές k_{ij} N_2/HC υπολογίστηκαν βάση των συσχετίσεων Tassios et al (1994), οι τιμές k_{ij} H_2S/HC βάση των συσχετίσεων Magoulas et al (2000), οι τιμές k_{ij} CO_2/HC βάσει των συσχετίσεων Kordas et al (1993) και οι τιμές k_{ij} CH_4/HC βάση των συσχετίσεων Kordas et al (1995). Όσον αφορά τις τιμές δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης των συστημάτων Μεθανίου (CH_4) - Ψευδοσυστατικών χρησιμοποιήθηκαν όπως και στην ενότητα 2.3 οι τιμές που υπολογίστηκαν από την συσχέτιση του Prausnitz (Prausnitz, 1967). Στους Πίνακες 4.2 έως 4.5 παρουσιάζονται οι υπολογιζόμενες τιμές που προέκυψαν κατόπιν της χρήσης των συσχετίσεων.

Πίνακας 4.2: Δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}) N_2 – Ψευδοσυστατικών (HYP01, HYP02, HYP03)

Δυαδικό Σύστημα	k_{ij}
HYP01 - N_2	0,170039902
HYP02 - N_2	0,184840244
HYP03 - N_2	0,185606897

Πίνακας 4.3: Δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}) CO_2 – Ψευδοσυστατικών (HYP01, HYP02, HYP03)

Δυαδικό Σύστημα	k_{ij}
HYP01 - CO_2	0,083672437
HYP02 - CO_2	0,061245308
HYP03 - CO_2	0,042780422

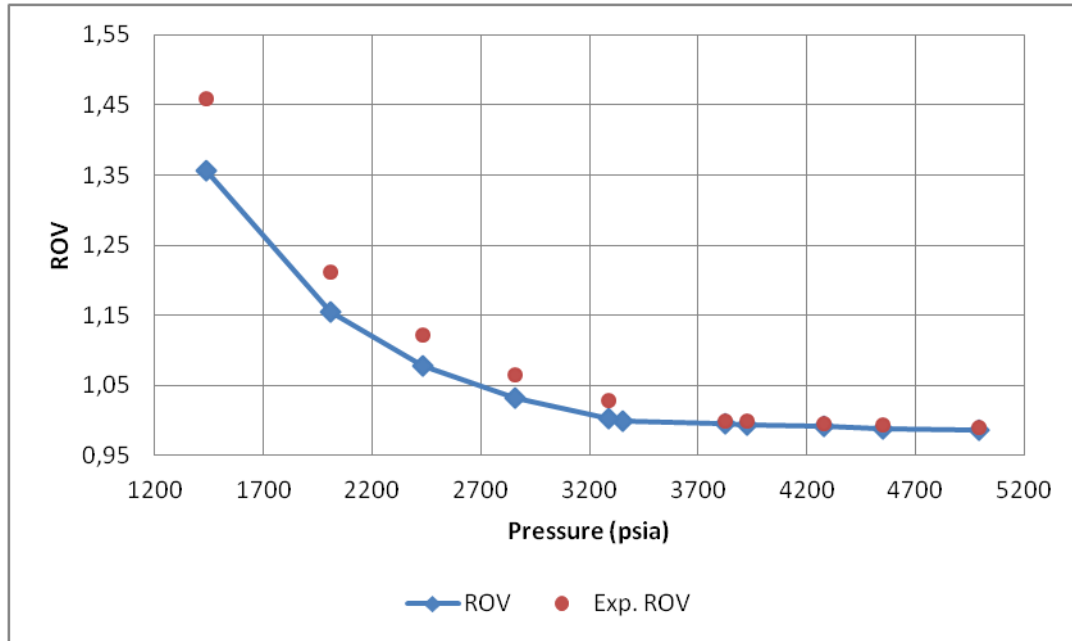
Πίνακας 4.4: Δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}) H_2S – Ψευδοσυστατικών (HYP01, HYP02, HYP03)

Δυαδικό Σύστημα	k_{ij}
HYP01 - H_2S	0,011621
HYP02 - H_2S	-0,04953
HYP03 - H_2S	-0,09887

Πίνακας 4.5: Δυαδικοί συντελεστές αλληλεπίδρασης (k_{ij}) CH_4 - Ψευδοσυστατικών (HYP01, HYP02, HYP03)

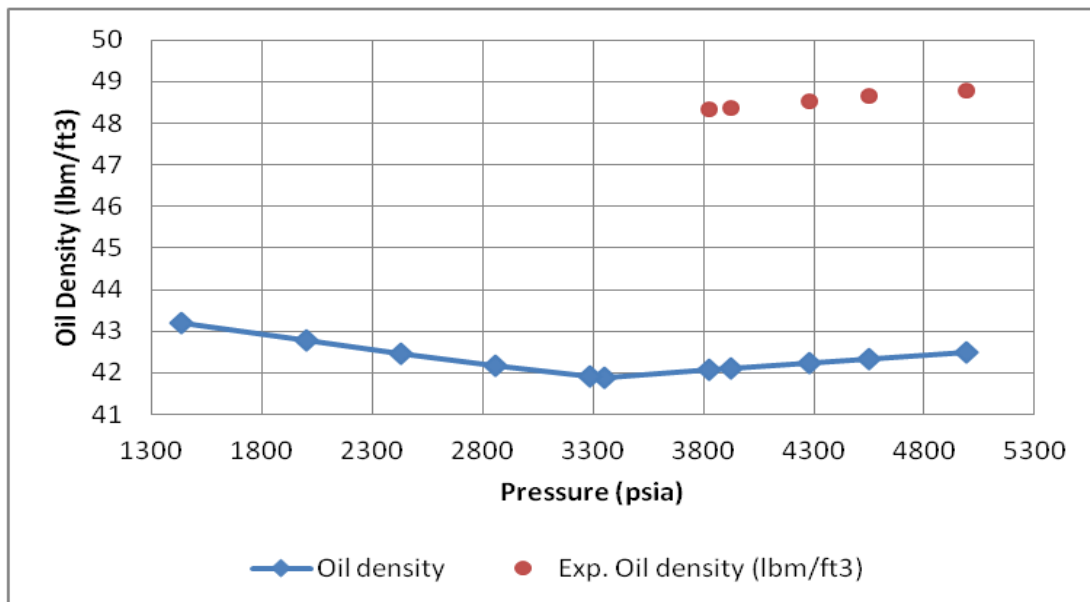
Δυαδικό Σύστημα	k_{ij}
HYP01 - CH_4	0,07022208
HYP02 - CH_4	0,1041213
HYP03 - CH_4	0,130278

Στα Σχήματα 4.1 έως 4.2 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα για το πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερή πίεση (CCE), καθώς και τα αποτελέσματα της απευθείας πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης όταν το βαρύ κλάσμα του μίγματος χαρακτηρίζεται πλέον από τρία ψευδοσυστατικά (HYP01, HYP02, HYP03) στα οποία έχουν προσδοθεί κρίσιμες ιδιότητες χρησιμοποιώντας τη συσχέτιση του Twu (1984). Οι τιμές συντελεστών αλληλεπίδρασης έχουν υπολογιστεί από τις συσχετίσεις οι οποίες παρουσιάζονται στην Ενότητα 2.3 (Δυαδικοί Συντελεστές Αλληλεπίδρασης (Binary Interaction Parameters)).



Σχήμα 4.1: (CCE) Μεταβολή του σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 4.1 προκύπτει ότι η περιγραφή του σχετικού όγκου (relative volume) είναι ικανοποιητική. Η υπολογιζόμενη τιμή κορεσμού κατόπιν του διαχωρισμού του C₁₃₊ σε τρία ψευδοσυστατικά (HYP01, HYP02, HYP03) και της εισαγωγής των υπολογιζόμενων τιμών k_{ij} είναι 3351,98 psia και το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) της τάξεως του 2,3%.

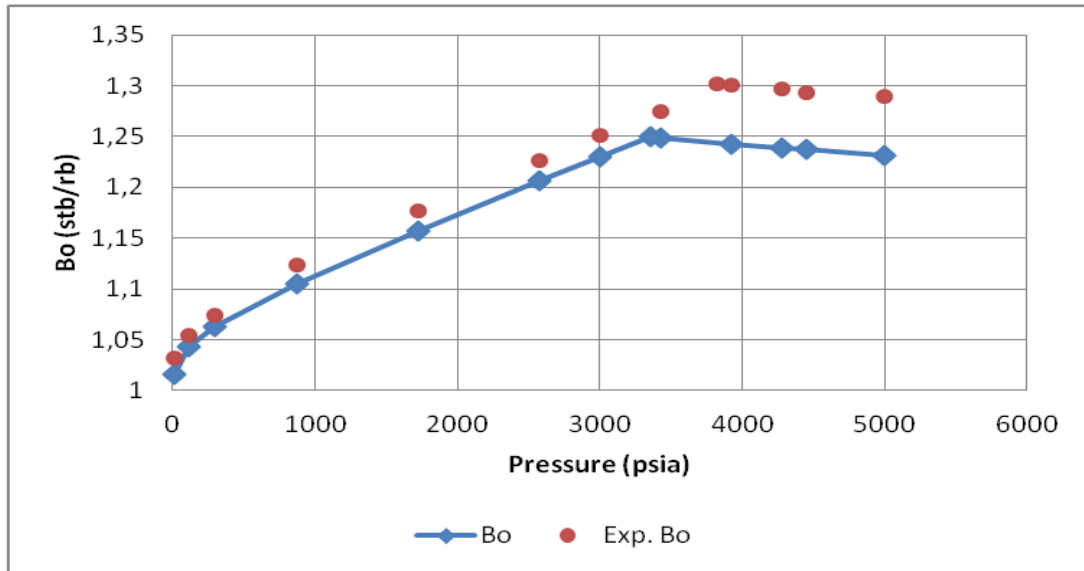


Σχήμα 4.2: (CCE) Μεταβολή της πυκνότητας πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.

Στο Σχήμα 4.2 παρατηρείται αδυναμία της καταστατικής εξίσωσης να περιγράψει ικανοποιητικά την πυκνότητα του πετρελαίου συναρτήσει της πίεσης σε κάθε περίπτωση.

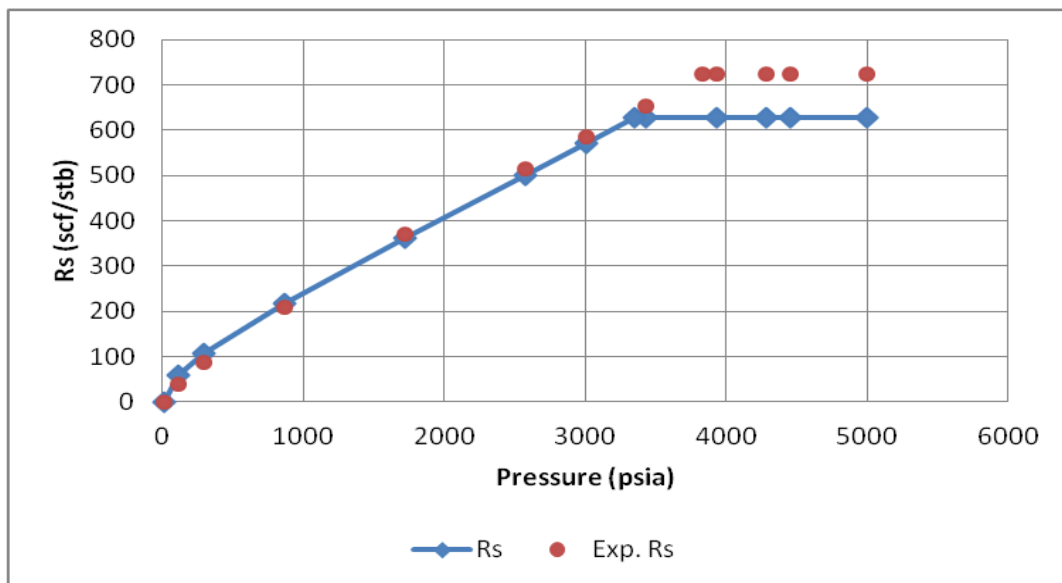
Η πυκνότητα υποεκτιμάται με το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) να είναι της τάξης του 13%.

Στα Σχήματα 4.3 έως 4.8 παρουσιάζονται αντίστοιχα τα πειραματικά δεδομένα και τα αποτελέσματα πρόρρησης για το πείραμα διαφορικής εκτόνωσης (DLE).



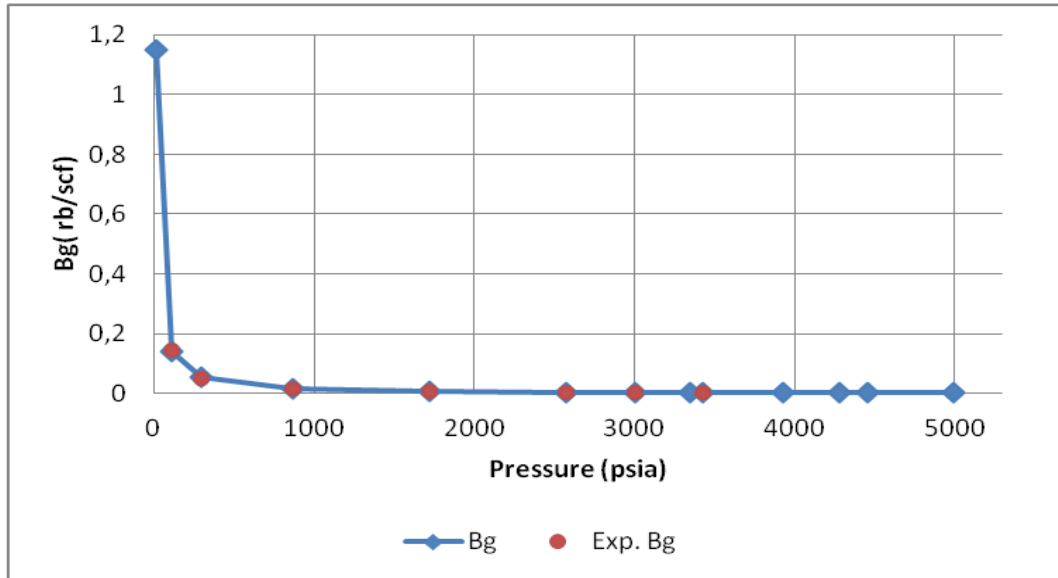
Σχήμα 4.3: (DLE) Συντελεστής μεταβολής όγκου πετρελαίου (B_o) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 4.3 προκύπτει ότι η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης είναι για την παράμετρο B_o είναι αρκετά ικανοποιητική. Το μέσο απόλυτο σφάλμα είναι της τάξεως του 2,49%.



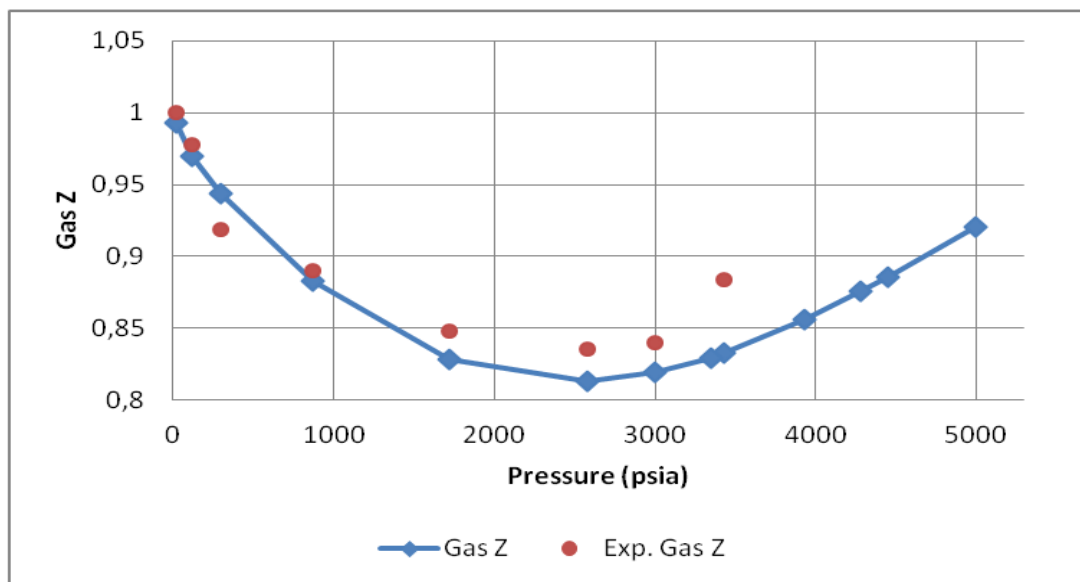
Σχήμα 4.4: (DLE) Μεταβολή λόγου διαλελυμένου αερίου προς πετρέλαιο (R_s) συναρτήσει της πίεσης.

Όσον αφορά τον παράγοντα R_s παρατηρείται ότι περιγράφεται ικανοποιητικά στις χαμηλότερες και μεσαίες πιέσεις. Ωστόσο παρατηρείται υποεκτίμηση των πειραματικών τιμών στις υψηλές πιέσεις. Το μέσο απόλυτο σφάλμα είναι 8,10%.



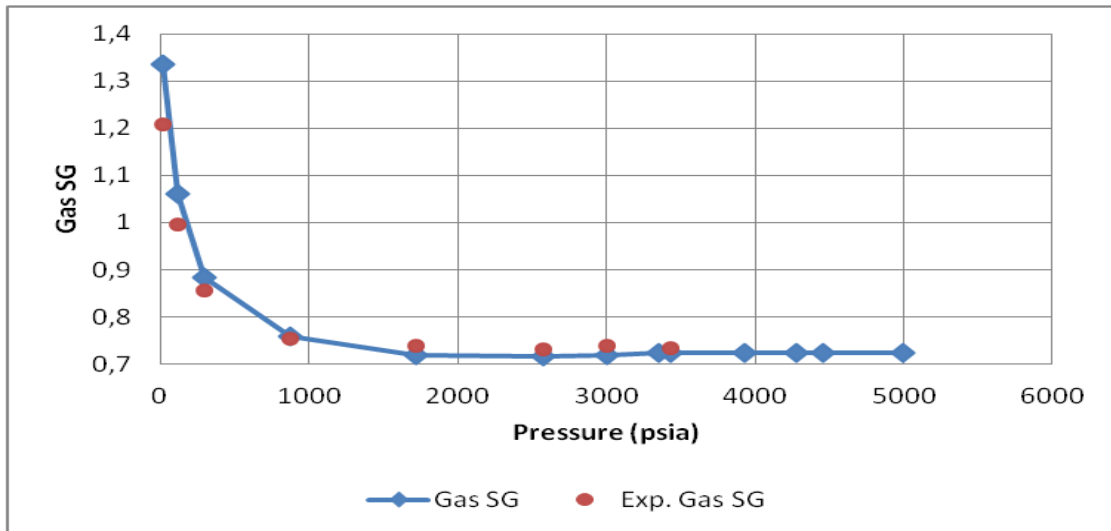
Σχήμα 4.5: (DLE) Συντελεστής μεταβολής όγκου αερίου (B_g) συναρτήσει της πίεσης.

Στο Σχήμα 4.5 παρατηρείται ότι η πρόρρηση της καταστατικής για την παράμετρο B_g είναι σχετικά ακριβής. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) αρχικά είναι 2,32% .



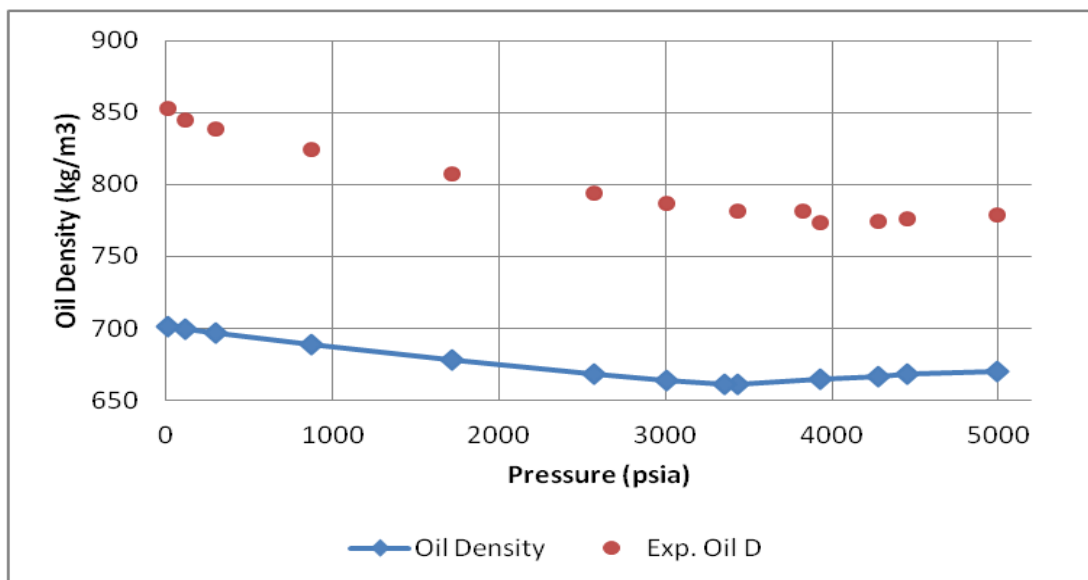
Σχήμα 4.6: (DLE) Μεταβολή του Συντελεστή Συμπιεστότητας (Z) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 4.6 προκύπτει ότι η περιγραφή του συντελεστή συμπιεστότητας συναρτήσει της πίεσης είναι ικανοποιητική σε όλο το εύρος πιέσεων. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) είναι 2,42% κατόπιν του διαχωρισμού του C₁₃₊ σε τρία ψευδοσυστατικά.



Σχήμα 4.7: (DLE) Μεταβολή της ειδικής πυκνότητας αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 4.7 προκύπτει ότι η ειδική πυκνότητα του αερίου περιγράφεται με ακρίβεια. Το απόλυτο σφάλμα (%AAEP) είναι 3,65%.



Σχήμα 4.8: (DLE) Μεταβολή της πυκνότητας πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 4.8 προκύπτει ότι γίνεται υποεκτίμηση της πυκνότητας του πετρελαίου σε όλο το εύρος των πιέσεων. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) υπολογίζεται σε 14,46%.

4.1. Συντελεστής Διόρθωσης Γραμμομοριακού Όγκου (Volume Shift Factor, VSF).

Στην παρούσα φάση πραγματοποιείται υπολογισμός του συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου των ψευδοσυστατικών HYP01, HYP02, HYP02 που προέκυψαν από τον διαχωρισμό του C₁₃₊. Για τον υπολογισμό του συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου χρησιμοποιήθηκε η συσχέτιση του (Jhaveri) που παρουσιάζεται στην ενότητα 2.3. Όπως εκφράστηκε και στην ενότητα εκείνη, ο συντελεστής διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου είναι αναγκαίος, δεδομένου ότι οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις παρουσιάζουν σοβαρά προβλήματα στην πρόρρηση του γραμμομοριακού όγκου της υγρής φάσης και ιδιαίτερα σε υψηλές πιέσεις.

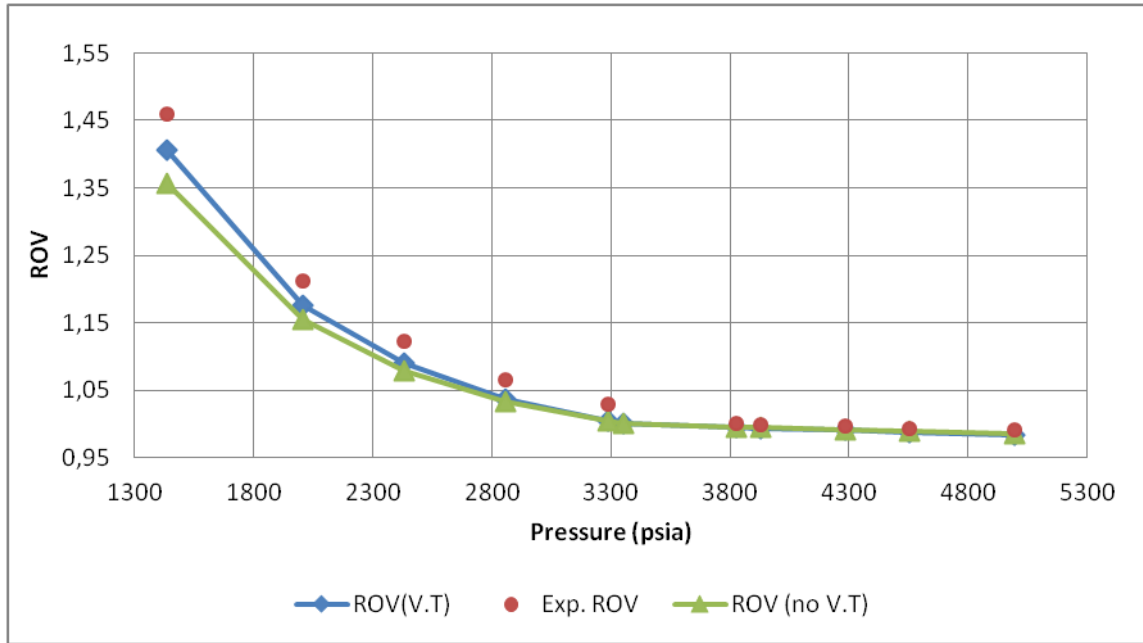
Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται οι συντελεστές που υπολογίστηκαν.

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα Συντελεστή γραμμομοριακού όγκου από τη σχέση του Jhaveri.

Ψευδοσυστατικό	Συντελεστής Γραμμομοριακού Όγκου
HYP01	0,14874
HYP02	0,234714
HYP03	0,321857

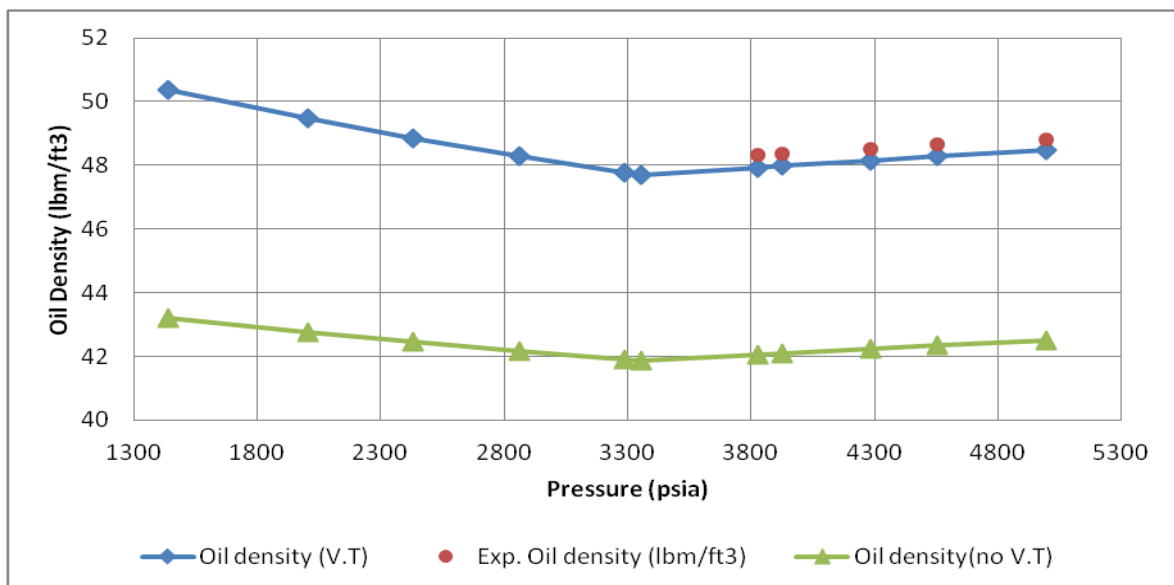
Στη συνέχεια η επίδραση της χρήσης των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου εκτιμάται με τη χρήση της καταστατικής εξίσωσης για την πρόρρηση των πειραματικών σημείων που έχουν εισαχθεί στο πρόγραμμα μελέτης συμπεριφοράς φάσεων, και αφορούν στο πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (CCE) και στο πείραμα διαφορικής εκτόνωσης (DLE).

Στα Σχήματα 4.9 και 4.10 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα (experimental data) για το πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (CCE), καθώς και τα αποτελέσματα της απ' ευθείας πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης (straight prediction) κατόπιν της εισαγωγή των υπολογιζόμενων τιμών των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου στο πρόγραμμα μελέτης συμπεριφοράς φάσεων.



Σχήμα 4.9: (CCE) Μεταβολή Σχετικού Όγκου Πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης .

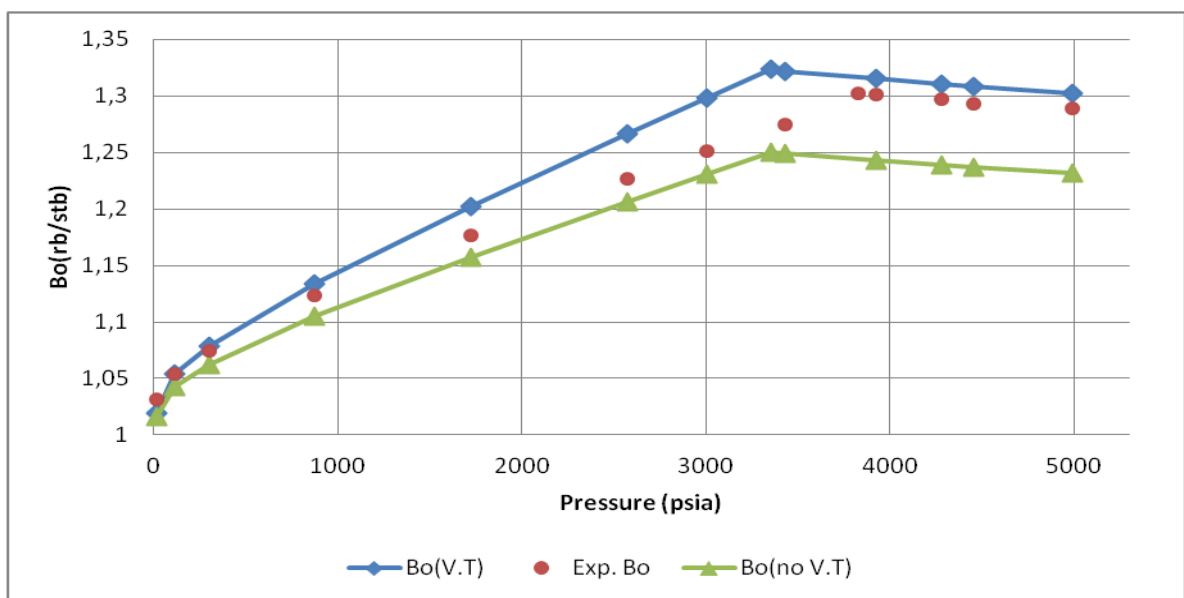
Από το Σχήμα 4.9 προκύπτει ότι η καταστατική εξίσωση περιγράφει ικανοποιητικά τον σχετικό όγκο πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης. Η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης κατόπιν της εισαγωγής του συντελεστή γραμμομοριακού όγκου των HYP01, HYP02, HYP02 στο πρόγραμμα μελέτης συμπεριφοράς φάσεων είναι ικανοποιητικότερη. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (AAE%) στην περίπτωση αυτή είναι 1,74% ενώ πριν την εισαγωγή των υπολογιζόμενων γραμμομοριακών όγκων στο πρόγραμμα ήταν 2,3%.



Σχήμα 4.10: (CCE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.

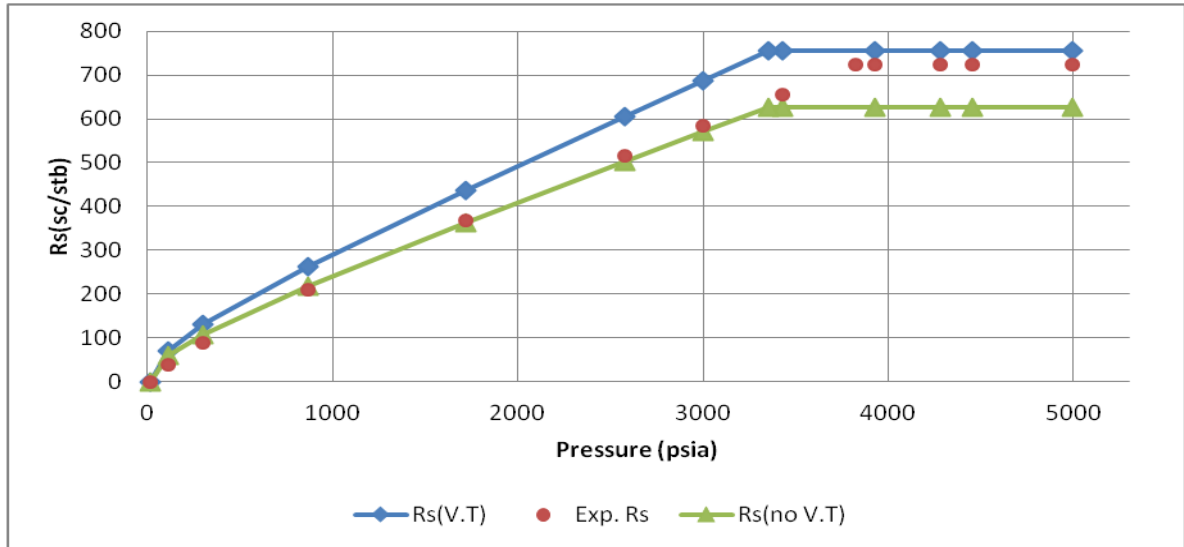
Στο Σχήμα 4.10 παρατηρείται ότι ενώ πριν την εισαγωγή των συντελεστών γραμμομοριακού όγκου στο πρόγραμμα μελέτης συμπεριφοράς φάσεων υπάρχει αδυναμία της καταστατικής εξίσωσης να περιγράψει την πυκνότητα του πετρελαίου, κατόπιν της εισαγωγής τους τα αποτελέσματα βελτιώνονται σημαντικά και περιγράφεται με πολύ καλή ακρίβεια. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) πριν την εισαγωγή των υπολογιζόμενων συντελεστών διόρθωσης στο πρόγραμμα μελέτης είναι 13% ενώ κατόπιν της εισαγωγής είναι 0,76%.

Στα Σχήματα 4.11 έως 4.16 παρουσιάζονται αντίστοιχα τα πειραματικά δεδομένα και τα αποτελέσματα πρόρρησης για το πείραμα διαφορικής εκτόνωσης (DLE).



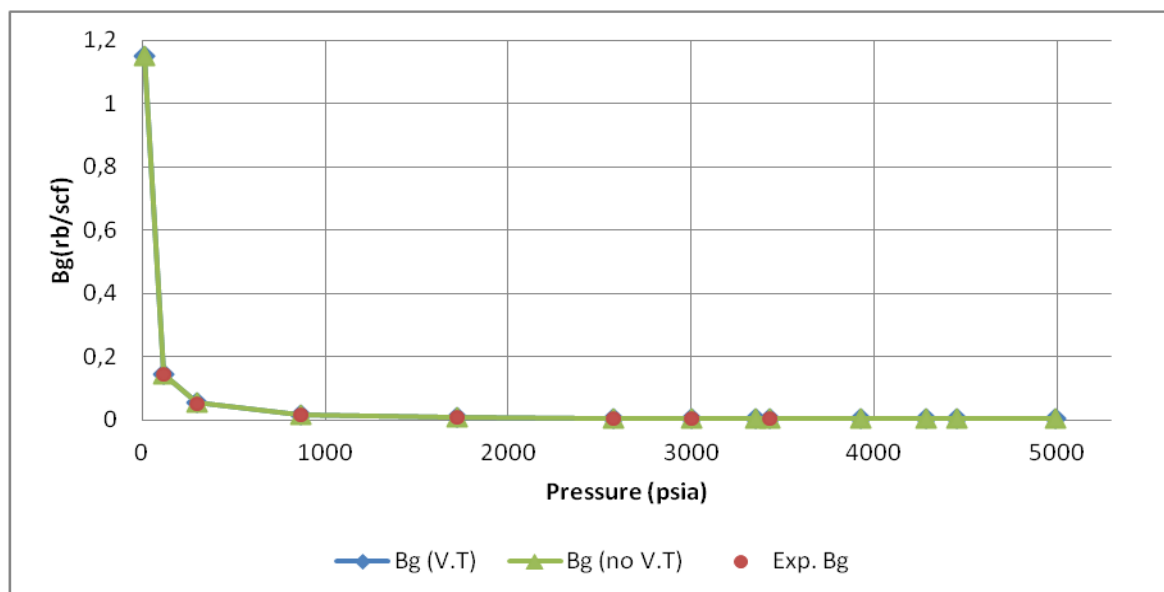
Σχήμα 4.11: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου Πετρελαίου (B_o) συναρτήσει της πίεσης.

Όσον αφορά τον παράγοντα B_o η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης είναι ικανοποιητική σε κάθε περίπτωση. Κατόπιν της εισαγωγής των συντελεστών γραμμομοριακού όγκου βελτιώνεται η περιγραφή του B_o στις υψηλές και στις χαμηλές πιέσεις, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.26. Το μέσο απόλυτο σφάλμα είναι της τάξεως του 2,49% πριν την εισαγωγή των τιμών συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου στο πρόγραμμα μελέτης συμπεριφοράς φάσεων και 1,64% κατόπιν της εισαγωγής τους σε αυτό.



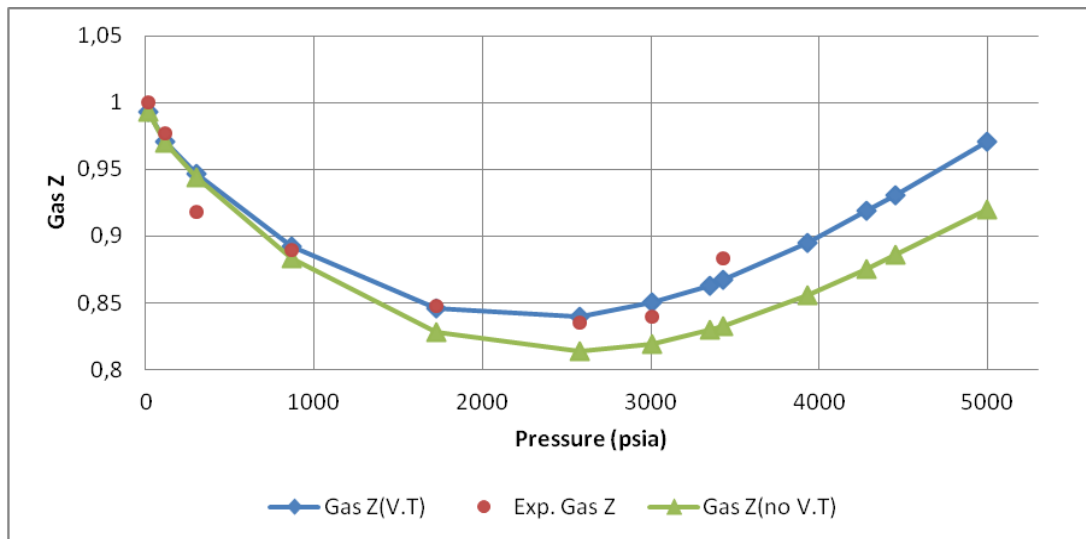
Σχήμα 4.12: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλελυμένου Αερίου προς Πετρέλαιο (R_s) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 4.12 προκύπτει ότι η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης είναι καλύτερη στις μεσαίες και χαμηλές πιέσεις πριν την εισαγωγή των υπολογιζόμενων γραμμομοριακών όγκων στο πρόγραμμα μελέτης. Ωστόσο στις υψηλές πιέσεις η πρόρρηση της καταστατικής είναι καλύτερη κατόπιν της εισαγωγής τους. Το απόλυτο σφάλμα κατόπιν της εισαγωγής των υπολογιζόμενων τιμών συντελεστή διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου στο πρόγραμμα μελέτης συμπεριφοράς φάσεων είναι της τάξεως του 10,79%.



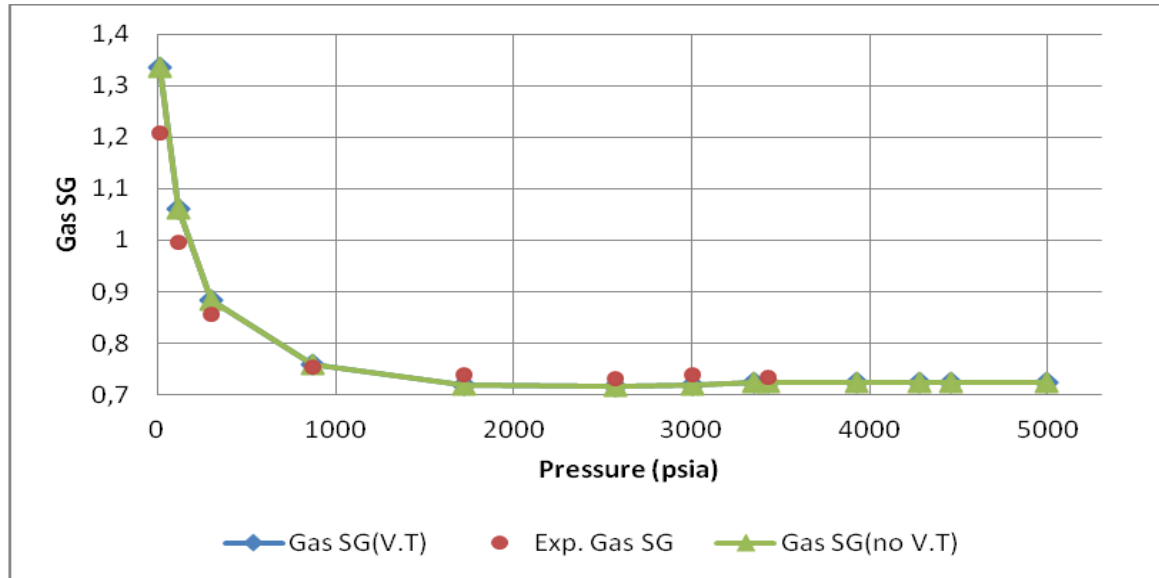
Σχήμα 4.13: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του Αερίου (B_g) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 4.13 προκύπτει ότι η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης όσον αφορά τον παράγοντα Bg συναρτήσει της πίεσης δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα από την εισαγωγή των υπολογιζόμενων τιμών των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου στο πρόγραμμα μελέτης συμπεριφοράς φάσεων. Σε κάθε περίπτωση ο παράγοντας Bg περιγράφεται με σχετική ακρίβεια. Το αρχικό μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAEP) ήταν 2,32% ενώ κατόπιν της εισαγωγής των υπολογιζόμενων συντελεστών διόρθωσης είναι 1,06%.



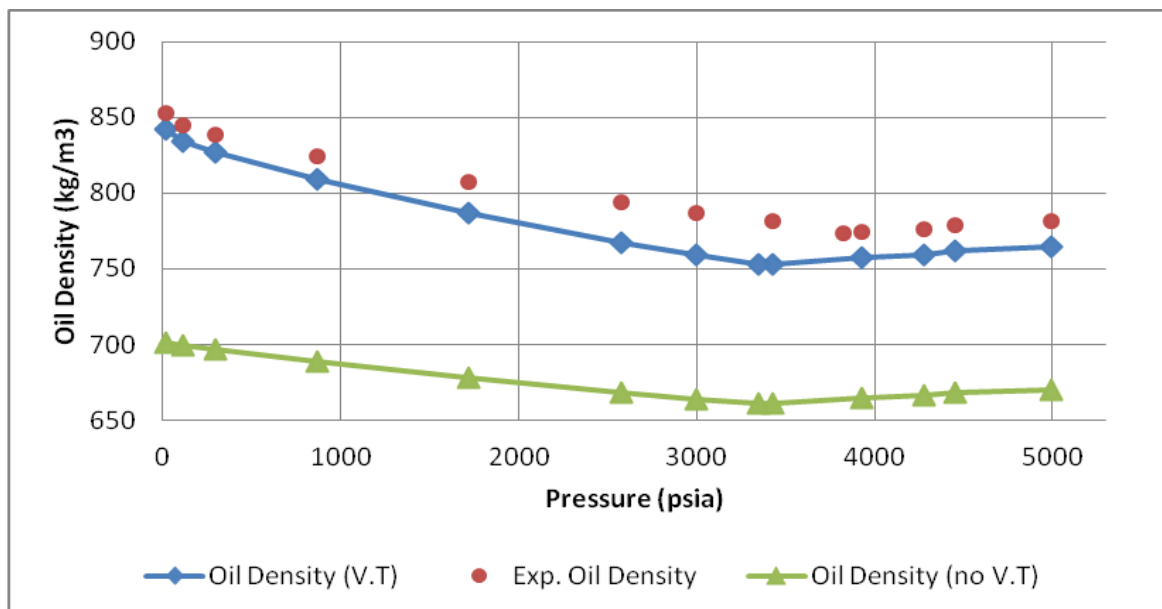
Σχήμα 4.14: (DLE) Μεταβολή του Συντελεστή Συμπιεστότητας (Gas compressibility factor Z) συναρτήσει της πίεσης.

Στο Σχήμα 4.14 παρατηρείται ότι κατόπιν της εισαγωγής των υπολογιζόμενων συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου στο πρόγραμμα μελέτης συμπεριφοράς φάσεων η πρόρρηση της καταστατικής όσον αφορά τον παράγοντα Gas Z βελτιώνεται. Το μέσο απόλυτο σφάλμα στην περίπτωση αυτή μειώνεται σε 1,03% από 2,42%.



Σχήμα 4.15: (DLE) Μεταβολή της Ειδικής Πυκνότητας Αερίου (Gas SG) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 4.15 προκύπτει ότι η περιγραφή της ειδικής πυκνότητας του αερίου συναρτήσει της πίεσης είναι ικανοποιητική και στις δύο περιπτώσεις. Η πρόρρηση της καταστατικής δεν επηρεάζεται από την εισαγωγή των υπολογιζόμενων συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου και το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) παραμένει 3,65%.



Σχήμα 4.16: (DLE) Μεταβολή της πυκνότητας πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.

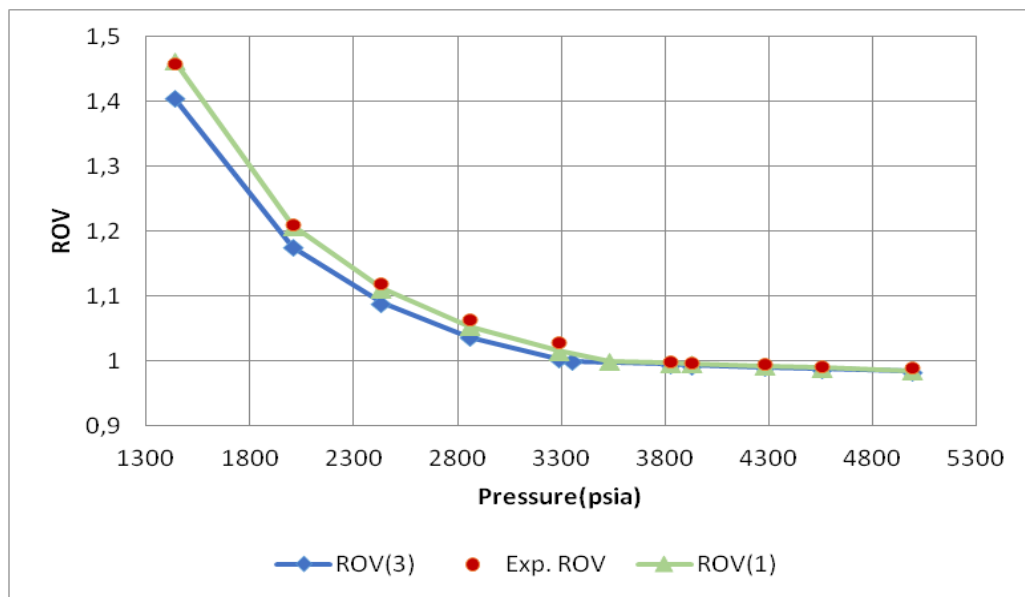
Από το Σχήμα 4.16 προκύπτει ότι η πρόρρηση της πυκνότητας του πετρελαίου συναρτήσει της πίεσης βελτιώνεται αισθητά κατόπιν της εισαγωγής των συντελεστών διόρθωσης

γραμμομοριακού όγκου. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) μειώνεται σε 2,27% από το αρχικό 15,65%.

5. ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ ΠΡΟΡΡΗΣΗΣ (STRAIGHT PREDICTION) ΤΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΤΙΚΗΣ ΕΞΙΣΩΣΗΣ (EOS) ΠΡΙΝ ΚΑΙ ΚΑΤΟΠΙΝ ΤΟΥ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ C₁₃₊.

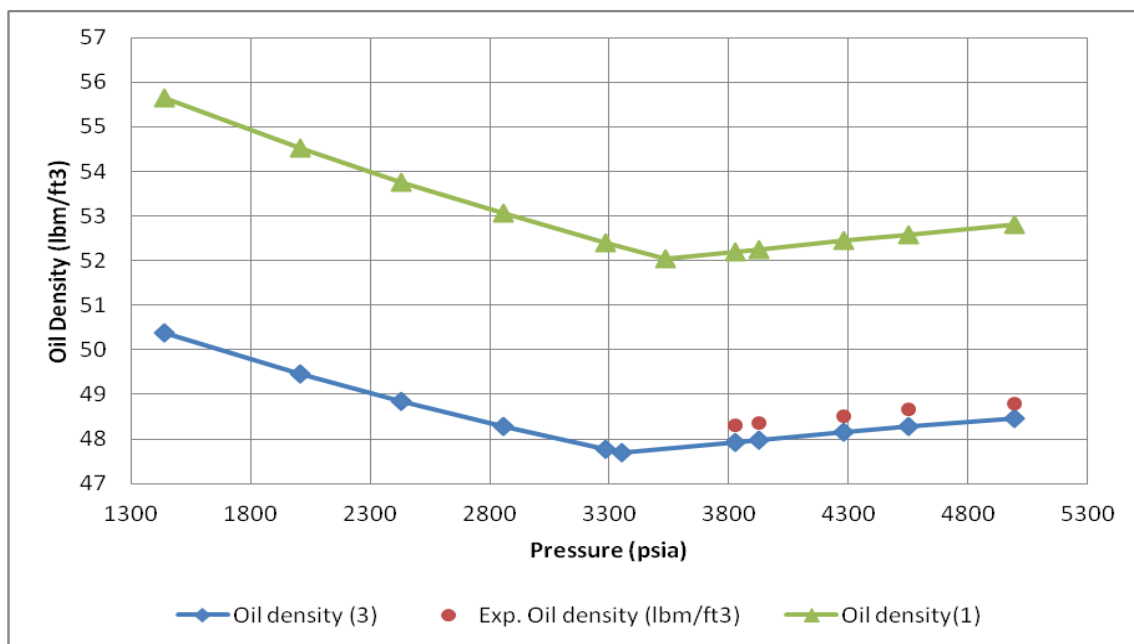
Στο τμήμα αυτό της εργασίας πραγματοποιείται συγκριτική αξιολόγηση της πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης, όσον αφορά τα PVT πειραματικά δεδομένα, όταν το βαρύ ψευδοσυστατικό C₁₃₊ χαρακτηρίζεται ως ένα ψευδοσυστατικό ή ως τρία ψευδοσυστατικά (HYP01, HYP02 και HYP03). Και στις δύο περιπτώσεις, οι κρίσιμες ιδιότητες και ο ακεντρικός παράγοντας του/των ψευδοσυστατικού/ών έχουν εκτιμηθεί από τις συσχετίσεις του Twu, τα δε k_{ij} έχουν υπολογιστεί από τις γενικευμένες συσχετίσεις των Tassios et al, Kordas et al Magoulas et al, με τις επιμέρους θεωρήσεις που έχουν αναφερθεί στις ενότητες 2.2 και 2.3 αντίστοιχα. Επίσης, έχει ενσωματωθεί και ο Συντελεστής Διόρθωσης Γραμμομοριακού Όγκου (Volume Shift Factor) όπως αναλυτικά αναφέρεται στην ενότητα 2.4.

Στα Σχήματα 5.1 έως 5.3 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα (experimental data) για το πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερή πίεση (CCE), καθώς και τα αποτελέσματα της πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης για τις ως άνω περιπτώσεις.



Σχήμα 5.1: (CCE) Μεταβολή Σχετικού όγκου πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης.

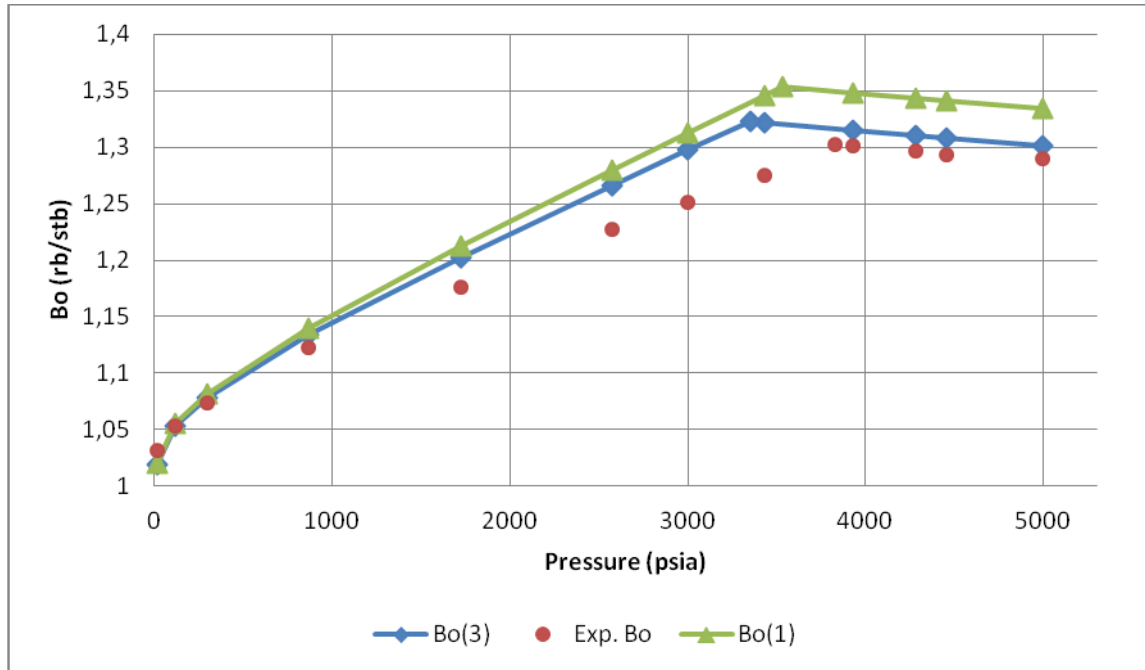
Από το Σχήμα 5.1 προκύπτει ότι η καταστατική εξίσωση περιγράφει, σε κάθε περίπτωση, με πολύ καλή ακρίβεια το σχετικό όγκο του πετρελαίου (relative volume) συναρτήσει της πίεσης. Όταν το βαρύ συστατικό χαρακτηρίζεται ως ένα ψευδοσυστατικό, C_{13+} , παρατηρείται μια καλύτερη περιγραφή του σχετικού όγκου στις χαμηλότερες και μεσαίες πιέσεις, η οποία οφείλεται στην καλύτερη προσέγγιση της τιμής της πίεσης κορεσμού (3533,06 psia, έναντι 3351,98 psia με 3 ψευδοσυστατικά). Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) είναι 0,6% με 1 ψευδοσυστατικό και 1,74% με 3 ψευδοσυστατικά.



Σχήμα 5.2: (CCE) Μεταβολή Πυκνότητας Πετρελαίου (Oil Density) συναρτήσει της πίεσης.

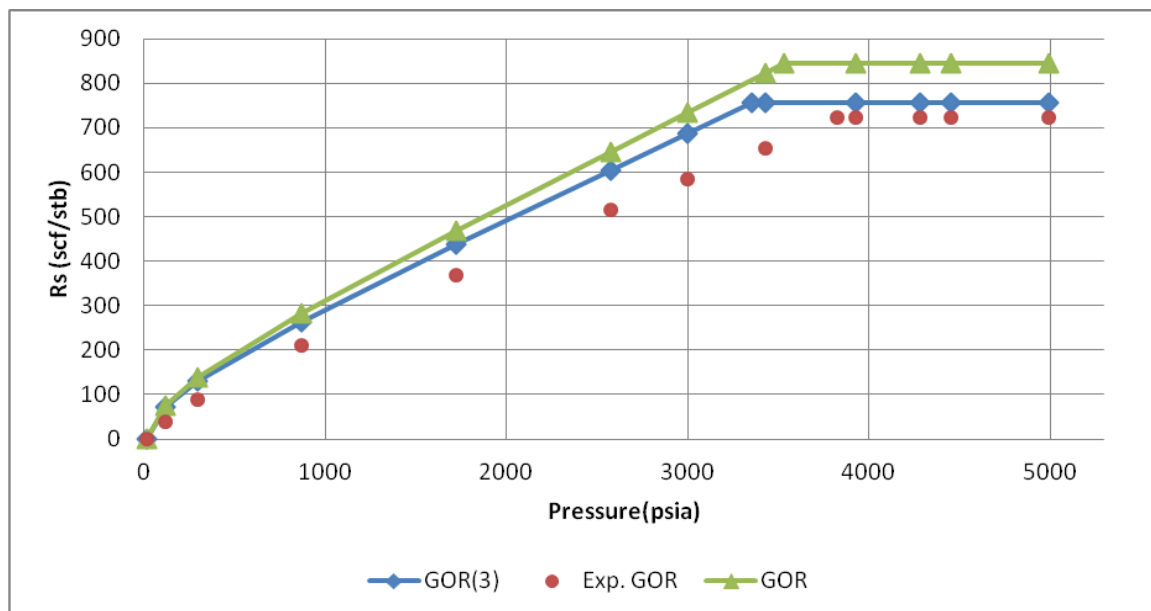
Από το Σχήμα 5.2 παρατηρείται ότι όταν το βαρύτερο συστατικό χαρακτηρίζεται ως τρία ψευδοσυστατικά (HYP01, HYP02 και HYP03) η πρόρρηση της πυκνότητας του πετρελαίου στο εύρος των διαθέσιμων πειραματικών δεδομένων είναι ιδιαίτερα ακριβής. Το μέσο απόλυτο σφάλμα με 1 ψευδοσυστατικό είναι 8,1 %, ενώ με τα 3 ψευδοσυστατικά είναι 0,76%.

Στα Σχήματα 5.3 έως 5.8 παρουσιάζονται αντίστοιχα τα πειραματικά δεδομένα και τα αποτελέσματα πρόρρησης για το πείραμα της διαφορικής εκτόνωσης (DLE).



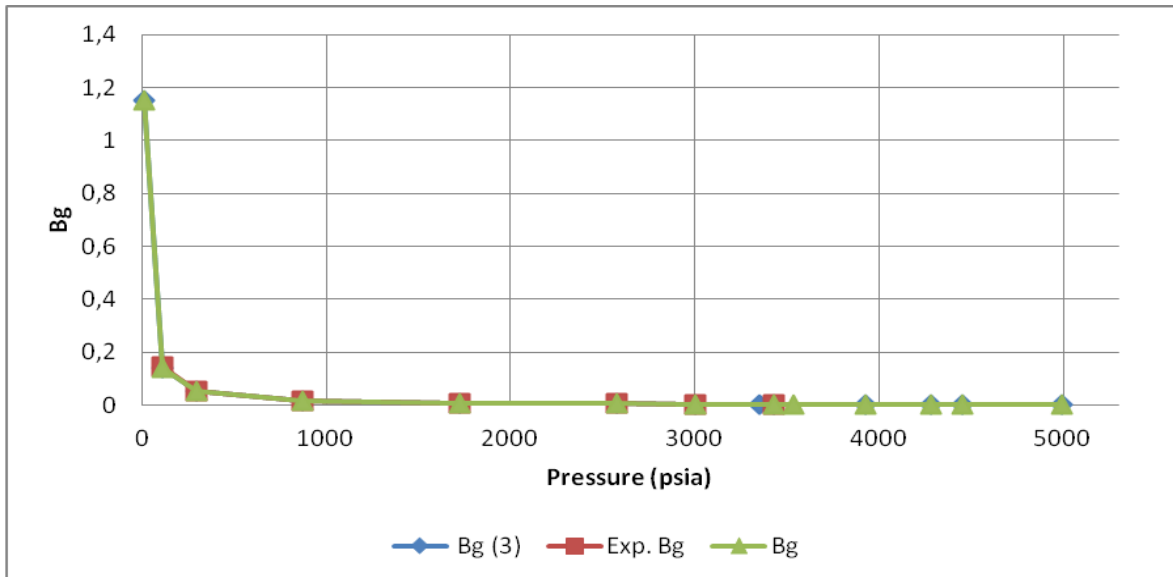
Σχήμα 5.3: (DLE) Συντελεστή Μεταβολής όγκου πετρελαίου (B_o) συναρτήσει της πίεσης.

Όσον αφορά την παράμετρο B_o , η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης (Σχήμα 5.3) είναι καλύτερη σε όλο το εύρος των πιέσεων με 3 ψευδοσυστατικά. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) σε αυτήν την περίπτωση είναι 1,64 %, ενώ με 1 ψευδοσυστατικό είναι 2,99%.



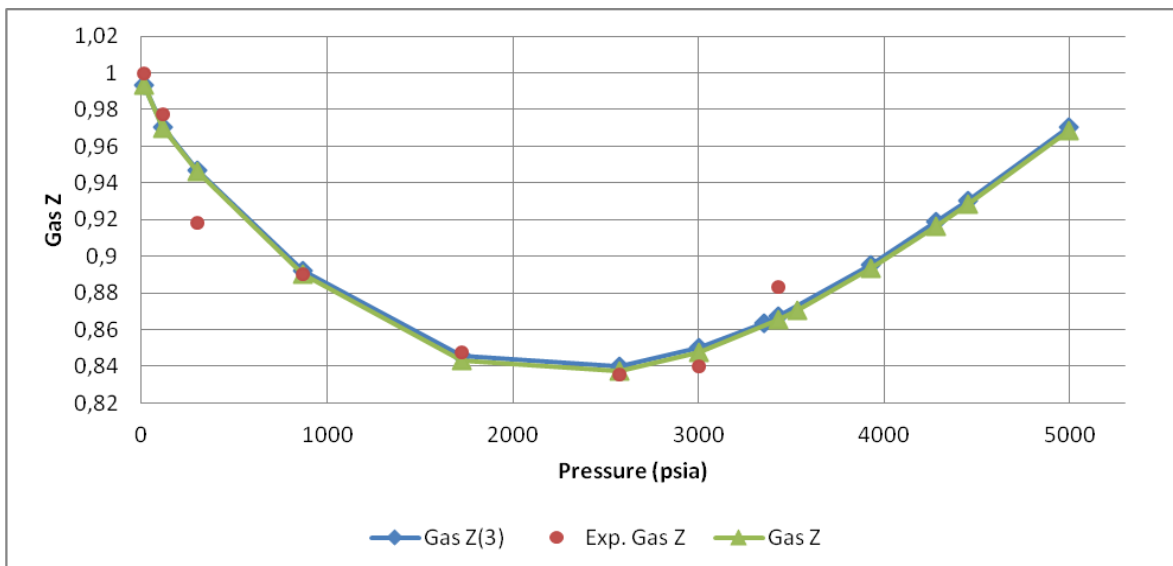
Σχήμα 5.4: (DLE) Μεταβολή του Λόγου Διαλυμένου όγκου αερίου προς πετρέλαιο (R_s) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 5.4 παρατηρείται ανάλογη συμπεριφορά όσον αφορά την παράμετρο R_s . Το μέσο απόλυτο σφάλμα στην περίπτωση αυτή είναι 10,79%, ενώ με 1 ψευδοσυστατικό 21,16%.



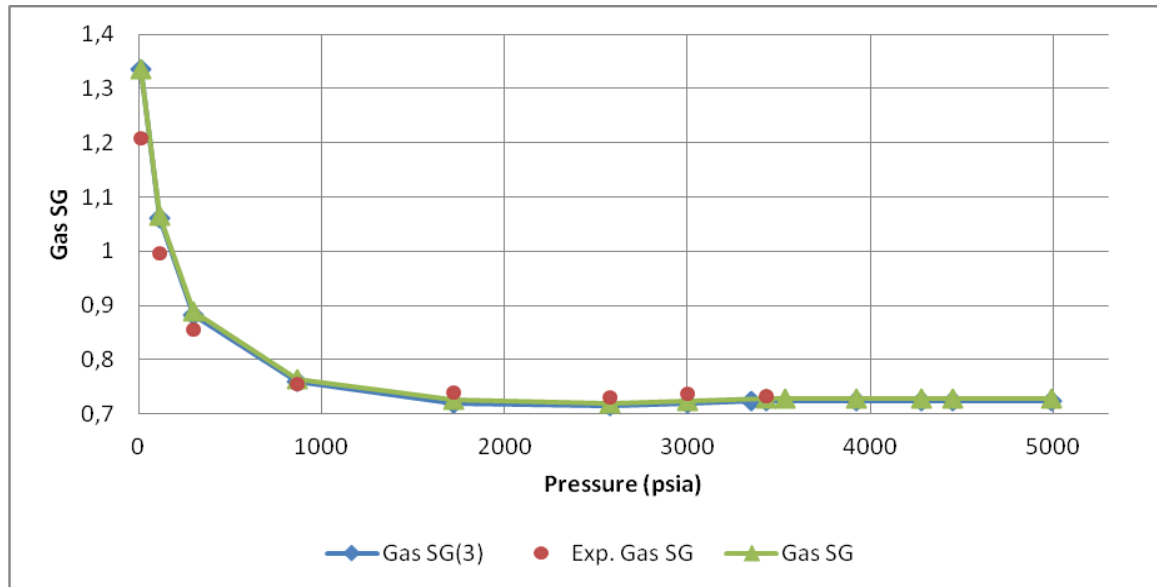
Σχήμα 5.5: (DLE) Συντελεστής Μεταβολής Όγκου του αερίου (B_g) συναρτήσει της πίεσης.

Στο Σχήμα 5.5 παρατηρείται ότι η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης όσον αφορά την παράμετρο B_g , είναι ταυτόσημη και στις δύο περιπτώσεις. Το μέσο απόλυτο σφάλμα (%AAE) είναι περίπου 1,1%.



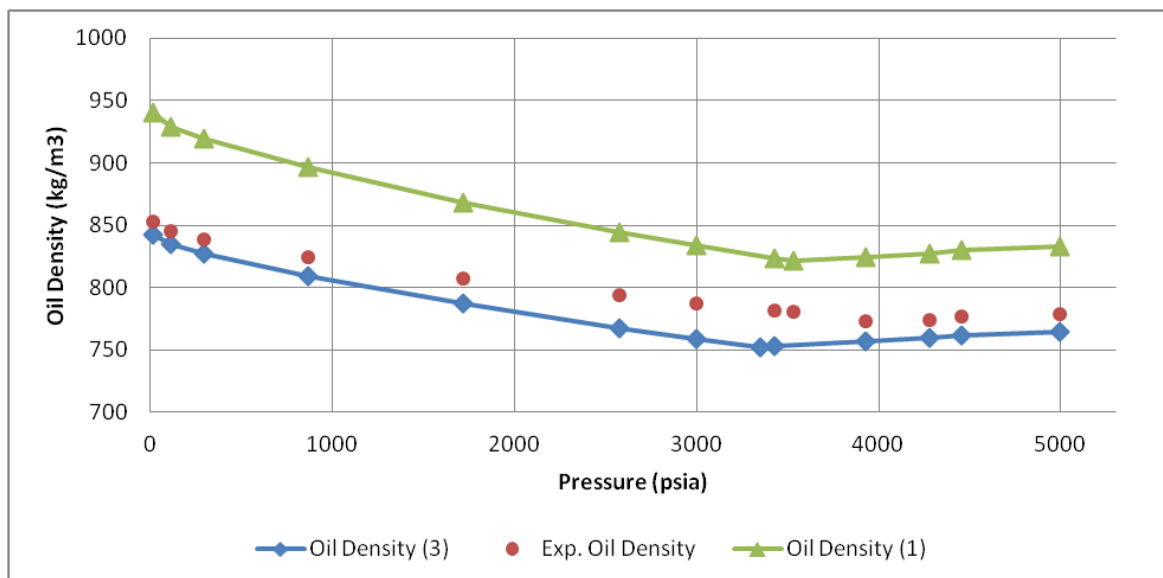
Σχήμα 5.6: (DLE) Μεταβολή του Συντελεστή Συμπιεστότητας ($Gas Z$ Compressibility Factor Z) συναρτήσει της πίεσης.

Το ίδιο ισχύει και για το Συντελεστή Συμπιεστότητας (Z) - Σχήμα 5.6-, καθώς και για την πρόρρηση της ειδικής πυκνότητας της αέριας φάσης (Σχήμα 5.7).



Σχήμα 5.7: (DLE) Μεταβολή της Ειδικής Πυκνότητας του Αερίου ($Gas\ SG$) συναρτήσει της πίεσης.

Όπως και στα αποτελέσματα CCE, η πυκνότητα του πετρελαίου σε όλο το εύρος των πιέσεων είναι ιδιαίτερα καλή με 3 ψευδοσυστατικά. Το μέσο απόλυτο σφάλμα 2,27% έναντι 7,5% με 1 ψευδοσυστατικό.



Σχήμα 5.8: (DLE) Μεταβολή Πυκνότητας πετρελαίου ($Oil\ Density$) συναρτήσει της πίεσης.

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι ο διαχωρισμός του βαρύτερου ψευδοσυστατικού σε περισσότερα του ενός κλάσματα, οδηγεί σε πολύ καλύτερα αποτελέσματα, ιδιαίτερα για τις παραμέτρους και τις ιδιότητες εκείνες που έχουν σχέση με την υγρή φάση (πετρέλαιο), όπως είναι και αναμενόμενο.

6. ΙΞΩΔΕΣ (VISCOSITY)

Κατά την διεξαγωγή της τρέχουσας μελέτη παρατηρήθηκε ότι η καταστατική εξίσωση αδυνατεί, σε κάθε περίπτωση, να περιγράψει με επιτυχία το ιξώδες της αέριας φάσης αλλά και πολύ περισσότερο της υγρής. Για το λόγο αυτό κρίθηκε σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί κάποια συσχέτιση (correlation) περιγραφής του ιξώδους για την καλύτερη προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων. Παρακάτω παρουσιάζονται δύο δημοφιλείς συσχετίσεις που χρησιμοποιούνται σε σύνθετα μίγματα υδρογονανθράκων για το λόγο αυτό και οι οποίες είναι διαθέσιμες για εφαρμογή στο λογισμικό Winprop που χρησιμοποιείται. Αυτές είναι η εμπειρική συσχέτιση των Jossi, Stiel and Thodos correlation (1972) και η συσχέτιση αντιστοίχων καταστάσεων (corresponding states model) της Pedersen et al. (1984 και 1987).

Συσχέτιση Jossi, Stiel and Thodos (Jossi, Stiel and Thodos correlation, 1962)

Η πρώτη συσχέτιση είναι των Jossi, Stiel and Thodos οι οποίοι την πρότειναν αρχικά αλλά παρουσιάστηκε από τους Lohrenz-Bray-Clark (1964). Βασιζόμενοι σε εμπειρικές σχέσεις υπολογισμού καθαρών συστατικών ρευστών σε χαμηλές πιέσεις (κοντά στην ατμοσφαιρική πίεση) ανέπτυξαν αυτή τη συσχέτιση για τον υπολογισμό του ιξώδους μιγμάτων σε υψηλότερες πιέσεις. Η συσχέτιση αυτή συνδέει τον παράγοντα του υπολειπόμενου ιξώδους $(n-n^*)\xi$ με την ανηγμένη πυκνότητα του μίγματος ως εξής:

$$[(n - n^*)\xi + 10^{-4}]^{1/4} = \alpha_1 + \alpha_2\rho_r + \alpha_3\rho_r^2 + \alpha_4\rho_r^3 + \alpha_5\rho_r^4 \quad (2.22)$$

Όπου

n : ιξώδες του μίγματος

n^* : είναι το ιξώδες του μίγματος των καθαρών συστατικών του ρευστού σε χαμηλή πίεση (14,7-73,5psia, κοντά στην ατμοσφαιρική πίεση)

ξ : (viscosity reducing parameter): παράγοντας που συνδέει την κρίσιμη πίεση (P_c), κρίσιμη θερμοκρασία (T_c) και το μοριακό βάρος (MW) του μίγματος. Έχει τη βάση του στη κινητική θεωρία των αερίων, και ορίζεται ως εξής για ένα συστατικό:

$$\xi = \frac{T_c^{1/6}}{MW^{1/2} P_c^{2/3}}$$

$\rho_r = \rho/\rho_c$, η ανηγμένη πυκνότητα του μίγματος, $\rho/\rho_c = V_c/V$

ρ : η πυκνότητα του μίγματος

ρ_c : η κρίσιμη πυκνότητα του μίγματος

και α_{1-5} συντελεστές της εξίσωσης, των οποίων οι τιμές δίνονται στον Πίνακα 2.14.

Το n^* υπολογίζεται από το ιξώδες σε χαμηλή πίεση n_i^* του καθαρού συστατικού i με μοριακή σύσταση x_i και μοριακό βάρος MW_i σύμφωνα με τον παρακάτω κανόνα ανάμιξης των Herning- Zipperer:

$$n^* = \frac{\sum_i x_i n_i^* \sqrt{MW_i}}{\sum_i (x_i \sqrt{MW_i})}$$

λαμβάνοντας υπόψη την ανηγμένη θερμοκρασία ($T_{ri} = T/T_c$) του επιμέρους συστατικού και ότι ισχύει:

για $T_{ri} \leq 1,5$

$$n_i^* = 34 \times 10^{-5} \frac{1}{\xi_i} T_{ri}^{0,94}$$

για $T_{ri} > 1,5$

$$n_i^* = 17.78 \times 10^{-5} \frac{1}{\xi_i} (4.58 T_{ri} - 1.67)^{5/8}$$

Ο παράγοντας ξ αντίστοιχα του μίγματος θα είναι για n επιμέρους συστατικά:

$$\xi = \frac{[\sum_{i=1}^n (x_i T_{c_i})^{1/6}]}{[\sum_{i=1}^n (x_i MW_i)]^{1/2} [\sum_{i=1}^n (x_i P_i)^{2/3}]}$$

Πίνακας 6.1: Τιμές Παραμέτρων Συσχέτισης Jossi, Stiel and Thodos

Παράμετρος	Τιμή
α_1	0,10230
α_2	0,023364
α_3	0,058533

α_4	-0,040758
α_5	0,0093324

Η ανηγμένη πυκνότητα του μίγματος (ρ_r) υπολογίζεται ως εξής:

$$\rho_r = \frac{\rho_i}{\rho_{pc}} = \left(\frac{\rho_i}{MW_i} \right) V_{pc}$$

όπου:

ρ_i : η πυκνότητα του συστατικού i

ρ_{pc} : η ψευδοκρίσιμη πυκνότητα του μίγματος

V_{pc} : ο ψευδοκρίσιμος μοριακός όγκος του μίγματος

Όλες οι ψευδοκρίσιμες ιδιότητες υπολογίζονται με τον κανόνα ανάμιξης του Kay, δηλαδή:

$$T_{pc} = \sum x_i T_{ci}$$

$$P_{pc} = \sum x_i P_{ci}$$

$$V_{pc} = \sum x_i V_{ci}$$

Τα καθαρά συστατικά έχουν ένα προσδιορισμένο ρ_c γνωστό από πειραματικά δεδομένα ωστόσο για ψευδοκρίσιμα μίγματα βαρέων υδρογονανθράκων (όπως του C_{7+}) προτείνεται από τον Lohrenz (Lohrenz et al. 1964) ο υπολογισμός του ρ_c με την εξής σχέση:

$$\rho_c = \frac{1}{V_c}$$

$$V_c = \sum_{j=1, j \neq c+}^n (x_j V_{cj}) + x_{C_{7+}} \times V_{C_{7+}}$$

Η εμπειρική μέθοδος των Jossi et al εκτιμάται ότι δεν είναι αρκετά ευέλικτη για να παρουσιάσει τις διαφοροποιήσεις του ιξώδους που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της πτώσης πίεσης που υφίσταται κατά την παραγωγή ενός κοιτάσματος (A.Fredenslund 1984).

Συσχέτιση Pedersen et al (Pedersen correlation, 1984 και 1987)

Η συσχέτιση της Pedersen που παρουσιάζεται αφορά στη συσχέτιση της Pedersen et al που αναπτύχθηκε το 1984 αλλά και μία τροποποίηση αυτής που ακολούθησε το 1987.

Η αρχή των αντιστοιχών καταστάσεων για την πρόβλεψη ιδιοτήτων όπως του ιξώδους βασίζεται στη βασική παραδοχή ότι πολλές ιδιότητες παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά εντός της ίδιας σχετικής απόστασης από το κρίσιμο σημείο. Η εφαρμογή αυτής της αρχής στην πρόβλεψη του ιξώδους προϋποθέτει δύο πράγματα. Το πρώτο είναι η γνωστή συμπεριφορά του ιξώδους ενός καλά χαρακτηρισμένου ρευστού αναφοράς, ποσοτικοποιημένη μάλιστα σε μεγάλο βαθμό ακρίβειας και το δεύτερο η ανάπτυξη διαδικασιών κλιμάκωσης για την χαρτογράφηση της συμπεριφοράς του ρευστού που ερευνάται.

Η συσχέτιση της Pedersen για το ιξώδες που βασίζεται στην αρχή των αντιστοιχών καταστάσεων παρουσιάζεται στην εξίσωση (2.23) και χρησιμοποιεί ως ρευστό αναφοράς το μεθάνιο.

Το ιξώδες λοιπόν, $\eta_{mix}(P, T)$ ενός μίγματος υδρογονανθράκων στην πίεση P και T είναι:

$$\eta_{mix}(P, T) = \left(\frac{T_{c,mix}}{T_{c,o}}\right)^{-\frac{1}{6}} \left(\frac{P_{c,mix}}{P_{c,o}}\right)^{\frac{2}{3}} \left(\frac{MW_{mix}}{MW_o}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{a_{mix}}{a_o}\right) x \eta_o \left[\frac{P \cdot P_{c,o} \cdot a_o}{P_{c,mix} a_{mix}}, \frac{T \cdot T_{c,o} \cdot a_o}{T_{c,mix} a_{mix}} \right] \quad (2.23)$$

όπου το 'mix' αναφέρεται σε μίγμα, ενώ το 'ο' στην ουσία αναφοράς, η οποία όπως αναφέρθηκε στη συσχέτιση της Pedersen είναι το μεθάνιο. Η απόκλιση από τις αντίστοιχες καταστάσεις λαμβάνεται υπόψη με τη χρήση ενός συντελεστή a , ο οποίος καλείται συντελεστής περιστροφικής σύζευξης (rotational coupling coefficient).

Οι παράμετροι $T_{c,mix}$, $P_{c,mix}$ και MW_{mix} υπολογίζονται από τους παρακάτω κανόνες ανάμιξης, ενώ αντίστοιχα δίνονται οι σχέσεις υπολογισμού του συντελεστή περιστροφικής σύζευξης και της ανηγμένης πυκνότητας του μίγματος:

$$T_{c,mix} = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}}\right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}}\right)^{1/3} \right]^3 [T_{ci} T_{cj}]^{1/2}}{\sum_i \sum_j x_i x_j \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}}\right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}}\right)^{1/3} \right]^3}$$

$$P_{c,mix} = \frac{8 \sum_i \sum_j x_i x_j \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{1/3} \right]^3 [T_{ci} T_{cj}]^{1/2}}{\left(\sum_i \sum_j x_i x_j \left[\left(\frac{T_{ci}}{P_{ci}} \right)^{1/3} + \left(\frac{T_{cj}}{P_{cj}} \right)^{1/3} \right]^3 \right)^2}$$

$$MW_{mix} = 0,291(MW_w - MW_n) + MW_n \text{ και}$$

$$MW_n = \sum_i x_i MW_i$$

$$\alpha_{mix} = 1 + 7,747 \times 10^{-5} \rho_r^{4,265} MW_{mix}^{0,8579}$$

$$\alpha_o = 1 + 8,374 \times 10^{-4} \rho_r^{4,265}$$

$$\rho_r = \frac{\rho_o \left(\frac{T \cdot T_{c,o}}{T_{c,mix}}, \frac{P \cdot P_{c,o}}{P_{c,mix}} \right)}{\rho_{co}}$$

Όπου:

η : Ιξώδες

T_c : Κρίσιμη θερμοκρασία

P_c : Κρίσιμη πίεση

MW: Μοριακό Βάρος

MW_w : μέσο μοριακό βάρος κατά βάρος (weight average molecular weight)

MW_n : μέσο μοριακό βάρος κατ' αριθμό (number average molecular weight),

α : συντελεστής περιστροφικής σύζευξης

ρ_r : η ανηγμένη πυκνότητα του μίγματος

Το 1987, οι Pedersen and Fredenslung (Pedersen et al, 1987) προχώρησαν σε τροποποίηση της συσχέτισης του 1984 (modified Pedersen correlation), επεκτείνοντας το εύρος εφαρμογής της συσχέτισης σε ανηγμένες θερμοκρασίες κάτω από 0,4 (ή $T < 91K$) που αντιστοιχεί στο σημείο πήξης (freezing point) της ουσίας αναφοράς δηλαδή του μεθανίου.

Η τροποποίηση αφορά στη σχέση υπολογισμού του συντελεστή περιστροφικής σύζευξης (α):

$$\alpha = 1 + 7,378 \times 10^{-3} \rho_r^{1,847} MW_{mix}^{0,5173}$$

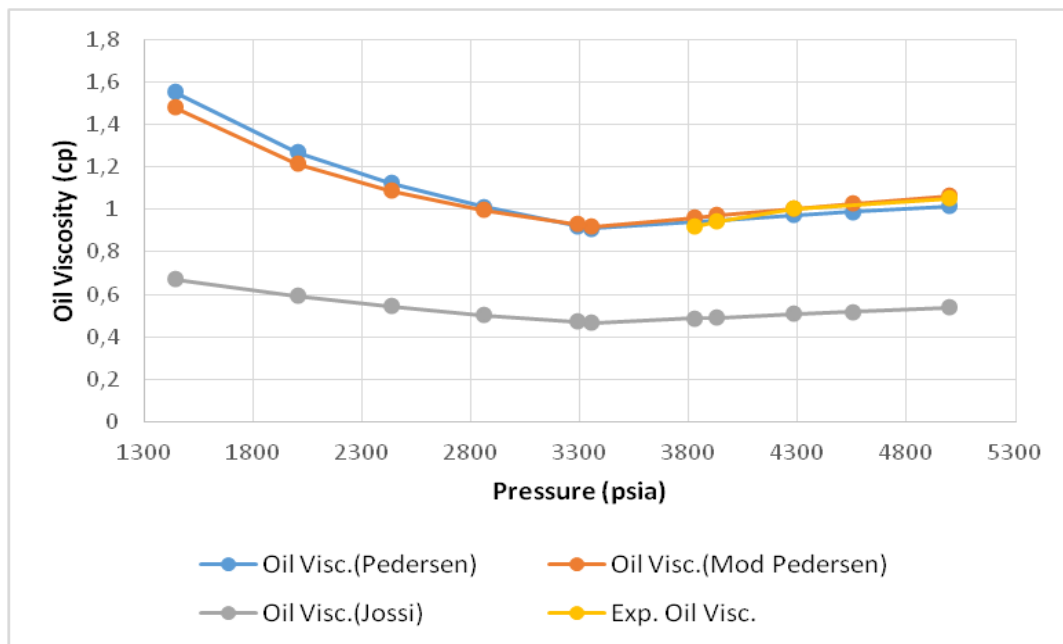
και στη σχέση υπολογισμού του μοριακού βάρους:

$$MW_{mix} = 1,304 \times 10^{-4} (MW_w^{2,303} - MW_n^{2,303}) + MW_n$$

Για συστατικά με υψηλό μοριακό βάρος στην υγρή φάση οι δύο συσχετίσεις της Pedersen δίνουν σχεδόν ίδια αποτελέσματα ωστόσο για ελαφριά συστατικά η τροποποιημένη Pedersen δίνει υψηλότερες τιμές ιξώδους (Pedersen, 1987) σε σχέση με την υποεκτίμηση που έκανε η προηγούμενη συσχέτιση στα συστατικά αυτά.

Οι παραπάνω συσχετίσεις χρησιμοποιήθηκαν στο λογισμικό Winprop ώστε να διαπιστωθεί η επίδρασή τους στο πετρελαϊκό μίγμα κατά την πρόρρηση των πειραματικών σημείων από την καταστατική εξίσωση.

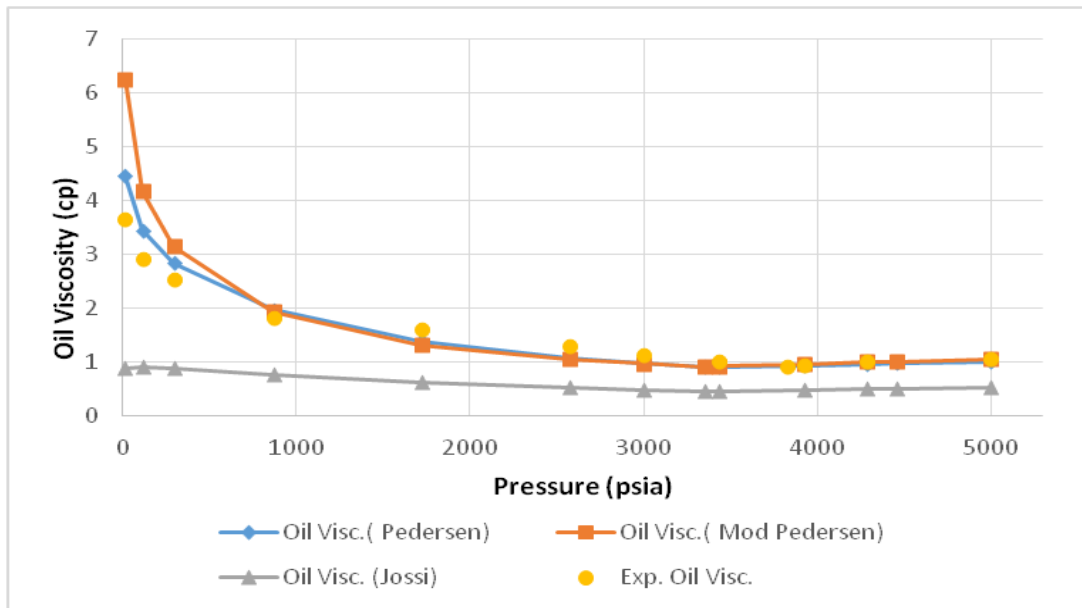
Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα (experimental data) για το πείραμα εκτόνωσης υπό σταθερή σύσταση (CCE) καθώς και τα αποτελέσματα της πρόρρησης της καταστατικής εξίσωσης με τις διάφορες συσχετίσεις περιγραφής του ιξώδους.



Σχήμα 6.1: (CCE) Μεταβολή Ιξώδους πετρελαίου (Oil Viscosity) συναρτήσει της πίεσης.

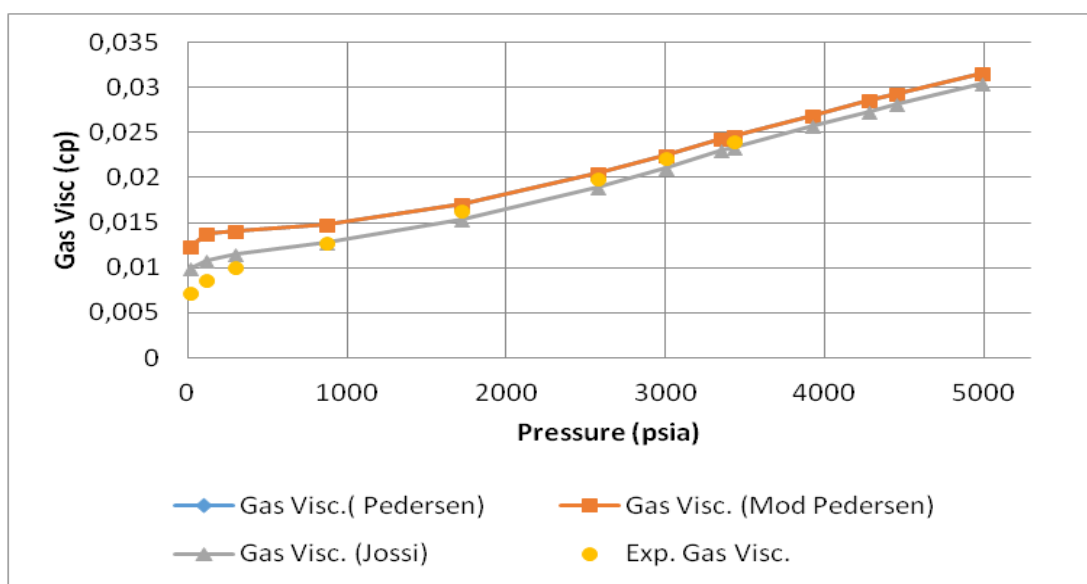
Από το Σχήμα 6.1 προκύπτει ότι η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης είναι πιο ικανοποιητική όταν χρησιμοποιείται η συσχέτιση Pedersen. Το μέσο απόλυτο σφάλμα στην περίπτωση αυτή είναι 1,8%. Όταν χρησιμοποιείται η συσχέτιση Modified Pedersen 2,9% ενώ με την συσχέτιση των Jossi, Stiel και Thodos, η οποία φαίνεται να αδυνατεί να περιγράψει επιτυχώς το ιξώδες του πετρελαίου, 48,1%.

Στα Σχήματα 6.2 και 6.3 παρουσιάζονται αντίστοιχα τα πειραματικά δεδομένα και τα αποτελέσματα πρόρρησης για το πείραμα διαφορικής εκτόνωσης.



Σχήμα 6.2: (DLE) Μεταβολή Ιξώδους Πετρελαίου (Oil Viscosity) συναρτήσει της πίεσης.

Όσον αφορά το ιξώδες του πετρελαίου η πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης είναι, στην περίπτωση που χρησιμοποιείται η σχέση της Pedersen και η σχέση Modified Pedersen, ικανοποιητική. Το μέσο απόλυτο σφάλμα είναι 12,6% στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται η συσχέτιση Pedersen (1984) και 14,5% όταν χρησιμοποιείται η συσχέτιση Modified Pedersen (1987), ενώ 59,3% όταν χρησιμοποιείται η συσχέτιση των Jossi, Stiel and Thodos (1962).



Σχήμα 6.3: (DLE) Μεταβολή του Ιξώδους Αερίου (Gas Viscosity) συναρτήσει της πίεσης.

Από το Σχήμα 6.3 προκύπτει ότι με τη συσχέτιση των Jossi Stiel and Thodos περιγράφεται πιο ικανοποιητικά το ιξώδες της αέριας φάσης. Το μέσο απόλυτο σφάλμα όταν χρησιμοποιείται η συσχέτιση Jossi, Stiel and Thodos είναι της τάξεως του 12%. Όταν χρησιμοποιείται η συσχέτιση της Pedersen και η συσχέτιση Modified Pedersen είναι 23,9%.

Δεδομένου ότι η συσχέτιση των Jossi, Stiel and Thodos δεν είναι ικανή να περιγράψει το ιξώδες τόσο της υγρής όσο και της αέριας φάσης του πετρελαίου και καθώς με την συσχέτιση Pedersen (1984) η πρόρρηση του ιξώδους της υγρής φάσης είναι ικανοποιητικότερη απ' ότι με τις άλλες συσχετίσεις αποφασίστηκε να χρησιμοποιηθεί η συσχέτιση Pedersen (1984).

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τη μελέτη προσομοίωσης ισορροπίας, φάσεων και ογκομετρικής συμπεριφοράς των ρευστών υδρογονανθράκων που πραγματοποιήθηκε για το πετρελαϊκό μίγμα του κοιτάσματος του Κατάκολου, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα :

- Η καταστατική εξίσωση Peng Robinson (PR-EoS, 1978) που επιλέχθηκε για την περιγραφή του πετρελαϊκού μίγματος του Κατάκολου απέδωσε σημαντικά ως προς την πρόρρηση των πειραματικών δεδομένων ακόμη και από την απευθείας χρήση της στα δεδομένα που υπήρχαν για το μίγμα.
- Η πρόρρηση παρατηρήθηκε ότι είναι ικανοποιητικότερη στην περίπτωση που στις κρίσιμες ιδιότητες του βαρέος κλάσματος (C_{13+}) προσδίδονται τιμές από τις συσχετίσεις των Twu (1984) και Lee - Kesler (1976).
- Περαιτέρω βελτίωση της πρόρρησης παρατηρήθηκε κατόπιν της χρήσης συσχετίσεων για την καλύτερη απόδοση των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης, διόρθωσης του γραμμομοριακού όγκου και του ιξώδους.
- Επίσης βελτίωση της πρόρρησης παρατηρήθηκε και με το διαχωρισμό του βαρέος κλάσματος (ψευδοσυστατικού) (C_{13+}) που είναι διαθέσιμο από τη χημική ανάλυση του μίγματος σε τρία ψευδοσυστατικά (HYP01, HYP02, HYP03), προκειμένου να χαρακτηριστεί με μεγαλύτερη ακρίβεια η σύσταση του κλάσματος αυτού και να επιτευχθεί καλύτερη περιγραφή του συστήματος από την καταστατική εξίσωση.
- Βελτίωση της πρόρρησης επιτεύχθηκε και με την χρήση της ανάλυσης παλινδρόμησης (regression analysis).
- Η πρόρρηση των πειραματικών τιμών όταν το πετρελαϊκό μίγμα χαρακτηρίζεται από το C_{13+} θεωρείται ικανοποιητική και η υπολογιζόμενη πίεση κορεσμού είναι σχετικά ακριβής. Ωστόσο θεωρείται ότι είναι δυνατόν να προκύψουν λάθος προβλέψεις και συμπεράσματα, όταν το ομαδοποιημένο ψευδοσυστατικό χρησιμοποιείται απ' ευθείας σαν ένα συστατικό στη μελέτη συμπεριφοράς φάσεων.

- Σε κάθε περίπτωση οι συσχετίσεις του T_{wu} δίνουν τιμές στις κρίσιμες ιδιότητες, τόσο στο βαρύ κλάσμα C_{13+} , όσο και στη συνέχεια στα ψευδοσυστατικά HYP01, HYP02 και HYP03, βάσει των οποίων η απ' ευθείας πρόρρηση των πειραματικών τιμών που είναι διαθέσιμες από την PVT ανάλυση, είναι ικανοποιητική. Η επιτυχής πρόβλεψη των κρίσιμων ιδιοτήτων του C_{13+} είναι εμφανής, καθώς κατόπιν των αναλύσεων παλινδρόμησης που πραγματοποιούνται με στόχο την βέλτιστη προσέγγιση της πειραματικής πίεσης κορεσμού, οι μεταβολές που υφίστανται οι ιδιότητες αυτές (T_c, P_c) του ψευδοσυστατικού, είναι σε κάθε περίπτωση μικρές.
- Ο επιτυχής υπολογισμός των δυαδικών συντελεστών αλληλεπίδρασης οδηγεί σε κάθε περίπτωση στη σωστή πρόρρηση των πειραματικών δεδομένων που είναι διαθέσιμα από την PVT ανάλυση του πετρελαϊκού μίγματος του Κατάκολου, καθώς στη σύσταση του περιέχονται σημαντικές ποσότητες N_2S , CO_2 και H_2S . Ο μη υπολογισμός των δυαδικών συντελεστών στην περίπτωση αυτή, μπορεί να προκαλέσει λανθασμένα συμπεράσματα σε κάθε περίπτωση.
- Ο επιτυχής υπολογισμός των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου οδηγεί στη σωστή πρόρρηση των πειραματικών τιμών που σχετίζονται με το γραμμομοριακό όγκο της υγρής φάσης, δεδομένου ότι οι κυβικές καταστατικές εξισώσεις παρουσιάζουν σημαντική απόκλιση στα αποτελέσματα τους ως προς τις πραγματικές τιμές των πειραμάτων αυτών. Στην περίπτωση που το πετρελαϊκό μίγμα χαρακτηρίζεται από το C_{13+} , με την εισαγωγή των υπολογιζόμενων τιμών των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου γίνεται υπερεκτίμηση των πειραματικών τιμών. Ωστόσο αυτό συμβαίνει λόγω της δυσκολίας που προκαλεί η χρήση ενός μόνο ομαδοποιημένου ψευδοσυστατικού (C_{13+}) στην πρόρρηση της καταστατικής εξίσωσης.
Κατόπιν του διαχωρισμού του C_{13+} σε τρία ψευδοσυστατικά, τα οποία είναι προφανές ότι η καταστατική εξίσωση διαχειρίζεται ευκολότερα, προκύπτει ότι με την εισαγωγή των υπολογιζόμενων τιμών των συντελεστών διόρθωσης γραμμομοριακού όγκου

γίνεται σχετικά ακριβής περιγραφή των ογκομετρικών παραμέτρων των ρευστών του πετρελαϊκού μίγματος.

- Η χρήση της συσχέτισης ιξώδους της (Pedersen, 1984) οδηγεί σε κάθε περίπτωση σε σχετικά ακριβή περιγραφή του ιξώδους της υγρής φάσης, ενώ η συσχέτιση των Jossi, Stiel and Thodos (Fong 1980) αδυνατεί σε κάθε περίπτωση να περιγράψει το ιξώδες τόσο της υγρής όσο και της αέριας φάσης.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

A.Fredenslund, K.S Pedersen. *Viscosity of Crude Oils*. 1984.

Aris Kordas, Konstantinos Tsoutsouras, Sofia Stamataki and Dimitrios Tassios. *A generalized correlation for the interaction coefficients of CO₂- hydrocarbon binary mixtures* . 1993.

Aris Kordas, Kostis Magoulas, Sofia Stamataki, Dimitrios Tassios. *Methane-hydrocarbon interaction parameters correlation for the Peng-Robinson and the t-mPR equation of state*. 1995.

D.Tassios, G. Avlonitis G. Mourikas S.Stamataki. «A generalized correlation for the interaction coefficients of nitrogen- hydrocarbon binary mixtures.» 1994.

Danesh, A. *PVT and Phase behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*. 1998.

Fong, D.K.S., and Nghiem, L.X. *A Viscosity Model for Reservoir Fluids," Computer Modeling Group Research Report R7.02*. 1980.

H.Twu, Chong. *An Internally Consistent Correlation for Predicting the Critical Properties and Molecular Weights of Petroleum and Coal-tar Liquids*. 1984.

H.Whitson, Curtis. *Phase Behavior*. 2000.

Jhaveri. *Three-Parameter Modification of the Peng-Robinson Equation of State to Improve Volumetric Predictions*.

K.Magoulas, S.Stamataki and. *Prediction of Phase Equilibria and Volumetric Behavior of Fluids with High Concentration of Hydrogen Sulfide*. 2000.

Pedersen, KS. *An Improved corresponding states model for the prediction of oil and gas viscosities and thermal conductivities*. 1987.

Prausnitz, J.M. Chuech, P.L. *"Vapor-Liquid Equilibria at High Pressures: Calculation of Partial Molar Volume in Nonpolar Liquid Mixtures,"*. 1967.

R.Agrawal, Y-K. Li, L.Nghiem. *A Regression Technique With Dynamic-Parameter Selection for Phase Behavior Matching*.

Tarek Ahmed, Ph.D.,P.E. *Equations of State and PVT Analysis (Applications for Improved Reservoir Modeling)*. 2007.

Σταματάκη, Σ, και Γ Αυλωνίτης. «Μηχανική Πετρελαίων.» 2004.